RODICA POPESCU

HIDROGEOCHIMIE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RODICA POPESCU

258718

HIDROGEOCHIMIE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenți științifici: Prof. dr. LUCIAN MATEI
Prof. dr. GHEORGHE POPESCU

N 517366

379/03

B.C.U. Bucuresti

C20031715

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax 410.23.84

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
POPESCU, RODICA
Hidrogeochimie / Rodica Popescu
București: Editura Universității din București, 2000
136 p.; 28 cm.
Bibliogr.
ISBN 973-575-398-7

556,3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

INTRODUCERE 1

1. NOŢUNI GENERALE 2
1.1. STRUCTURA MOLECULEI DE APĂ 2
1.2. SOLUŢII - DATE GENERALE 4
1.2.1. DIZOLVAREA 5
1.2.2. PROPRIETĂŢI GENERALE ALE SOLUŢIILOR 12
1.2.3. DISOCIAŢIA ELECTROLITICĂ 15
1.2.4. REACŢIILE IONILOR ÎN SOLUŢII 19

2. COMPOZIŢIA CHIMICĂ A APEI OCEANELOR ŞI A APELOR CURGĂTOARE 23

3. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ COMPOZIŢIA CHIMICĂ A APELOR 27
3.1. FACTORII FIZICO-CHIMICI 27
3.1.1. PROPRIETĂŢILE CHIMICE ALE ELEMENETELOR 28
3.1.2. POTENŢIALUL REDOX ŞI pH-ul SOLUŢIILOR 31
3.1.3. SOLUBILITATEA COMPUŞILOR 44
3.1.4. DIFUZIA 48
3.1.5. MINERALELE ARGILOASE ŞI SCHIMBUL CATIONIC 53
3.1.5.1. Caolinul şi mineralele înrudite 56
3.1.5.2. Mineralele argiloase de tip 2 : 1 59
3.1.5.3. Cloritele 61
3.1.5.4. Mineralele argiloase si proprietăţile lor coloidale 63
3.2. FACTORII FIZICI 69
3.2.1. TEMPERATURA 69
3.2.2. PRESIUNEA 76
3.2.3. TIMPUL ŞI SPAŢIUL 80
3.3. FACTORII FIZICO-GEOGRAFICI 84
3.3.1. RELIEFUL 84
3.3.2. CLIMA 85
3.3.3. ALTERAREA ŞI ALTE PROCESE SUPERFICIALE 89
3.3.3.1. Reacţii de dizolvare simplă 90
3.3.3.2. Reacţii de oxidare 90
3.3.3.3. Reacţii de hidroliză acidă 92
3.3.3.4. Alterarea mineralelor silicatice complexe 93
3.3.4. SOLUL 95
3.4. FACTORII GEOLOGICI 98
3.4.1. COMPOZIŢIA LITOMINERALOGICĂ A ROCILOR 99
3.4.2. MIŞCĂRILE TECTONICE ŞI ACTIVITATEA MAGMATICĂ 103
3.4.3. EVAPORAREA ŞI APELE SALINE 105

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5. FACTORII BIOTICI 108
3.5.1. EFECTUL VEGETAŢIEI 109
3.5.2. EFECTUL MICROORGANISMELOR 110
3.5.2.1. Oxidare şi reducere microbială 113
3.5.2.2. Transformarea microbială a carbonului 114
3.5.2.3. Transformările microbiale ale compuşilor cu N 118
3.5.2.4. Transformarea microbială a compuşilor cu fosfor şi sulf 121
3.5.2.5. Transformarea microbială a compuşilor organici halogenaţi ... 124
3.5.2.6. Transformarea microbială a metalelor şi metaloidelor 125
3.5.2.7. Coroziunea microbială 127

BIBLIOGRAFIE 129

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTRODUCERE

APA, suntem tentaţi s-o considerăm un compus foarte simplu - un lichid cunoscut şi cu o comportare complexă datorită proprietăţilor sale fizico-chimice excepţionale - proprietăţi care decurg din structura sa internă.

APA - este unul dintre cele patru "elemente" - apa, focul, aerul, pământul - pe care Aristotel le-a definit ca fiind constitutive ale UNIVERSULUI.

Pentru noi apa este ceva foarte familiar - oceane, lacuri, râuri, precipitaţii - peste tot pe Glob participând la formarea peisajului şi a climei.

Este, deasemenea, sinonimă cu viaţa, rolul sau biologic putând fi sintetizat prin aceea că este componentul principal în structura şi metabolismul celulei vii (participă în proporţie de > 60% în corpul uman, 70% în ouă, 80% în peşte, 85% în lapte - şi altele).

APA este un compus deosebit de important datorită structurii sale şi în special a relaţiei cu substanţele cu care vine în contact dar mai ales datorită relaţiei care se stabileşte între grupuri de molecule şi moleculele de H_2O.

În 1781 Joseph Priesslley sintetizează apa prin arderea hidrogenului.

Antoine Laurent Lavoisier şi Henry Cavendish stabilesc faptul că apa este constituită din H şi O.

În 1805 - Louise Joseph Gay -Lussac şi Alexander Von Humboldt au stabilit că molecula de apă este H_2O.

Din punct de vedere al tipurilor de apă, Goldschmidt (1933) a estimat că pe fiecare cm^2 din suprafaţa Pământului există 273 litri de apă, distribuiţi astfel:

Ape din mari şi oceane	268,450 l	98,50 %
Ape dulci	0,100 l	0,03 %
Gheaţa continentala	4,500 l	1,45 %
Vapori de apa	0,003 l	0,001%

Ponderea hidrosferei în totalul geosferelor este foarte mică, datele din tabelul 1 fiind credem concludente.

Tabelul 1

Ponderea geosferelor

GEOSFERA	% MASĂ
Atmosfera	0,00009
Hidrosfera	0,024
Crusta	0,4
Manta	68,1
Nucleu	31,5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

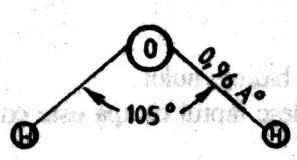
1. NOŢUNI GENERALE

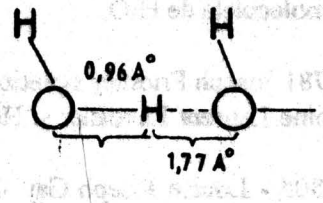
APA este un compus cu o răspândire mare pe Pământ şi în lume şi ocupă o suprafaţă de aproximativ 70% .

APA este o substanţă compusă care la temperatura obişnuită este lichidă, incoloră, transparentă, lipsită de gust şi de miros. Este de menţionat faptul că ea se găseşte deasemenea în stare de vapori şi solidă. În natură apa nu se găseşte în stare pură, dar se pare că cea mai curată apă este apa de ploaie.

1.1 STRUCTURA MOLECULEI DE APĂ

Molecula de apă este o moleculă polară (dipol) datorită asimetriei distribuirii sarcinilor electrice, în funcţie de aşezarea atomilor de hidrogen în jurul celor de oxigen. Nucleele atomilor de hidrogen formează un unghi de 104,5° cu atomul de oxigen.





Apa are o polaritate foarte puternică pentru că distanţa dintre centrele sarcinilor electrice pozitive şi negative este mare. Moleculele de apă apropiate acţionează între ele şi au capacitatea să se unească formând asociaţii de două molecule - dihidrol $(H_2O)_2$ sau de trei molecule - trihidrol $(H_2O)_3$ în funcţie de temperatură. Asociaţiile se realizează prin legături de hidrogen (legături slabe între atomul de hidrogen al unei molecule şi atomul de oxigen al altei molecule). Legăturile de hidrogen sunt legături slabe datorită distanţei mai mari între atomul de O al unei molecule şi cel de H al altei molecule (1,77Å) faţă de distanţa H-O în molecula de apă care este de 0,96Å.

Dihidrolii sunt cei mai stabili. Apa în stare gazoasă se caracterizează numai prin molecule izolate de hidrol. În stare lichidă este un amestec de hidroli, dihidroli şi trihidroli, iar gheaţa este constituită numai din trihidroli şi din această cauză ocupă volumul cel mai mare.

Regruparea aceasta a moleculelor de apă funcţie de temperatură, îi conferă acesteia o mare capacitate de a atrage moleculele altor substanţe şi explică o serie de anomalii în comportamentul său.

Din interpretarea spectrelor Raman s-a constatat că toate moleculele de apă sunt asociate prin legături de hidrogen la temperatura de -183°C. Cu creşterea temperaturii legăturile cedează, astfel în apropierea punctului de topire sunt desfăcute 15% din molecule, la 40°C sunt desfăcute aproximativ jumătate, iar la trecerea în stare de vapori sunt desfăcute toate.

Din această cauză apa este un lichid mai deosebit. Astfel punctele de topire şi de fierbere sunt anormal de ridicate.

Molecula de apă este o moleculă foarte stabilă. Ea poate fi descompusă prin disociaţie termică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la peste 1300°C în hidrogen şi oxigen, sau prin intermediul curentului electric (electroliză).

$$2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2 \qquad \Delta H = 136{,}8 \text{ kcal}$$

Apa se poate obţine prin sinteză, prin combinarea elementelor componente. Molecula de apă este alcătuită din două volume de hidrogen şi un volum de oxigen, iar în procente de greutate cele două elemente se găsesc în următoarea relaţie H : O este de 11,11 : 88,89 sau o parte de hidrogen la opt parţi de oxigen.

Apa curată este incoloră, inodoră şi nu are gust. în strat mai gros are o culoare albastră.

Constantele fizice ale apei sunt cuprinse în tabelul 2.

Tabelul 2

Constantele fizice ale apei

Punct de topire	0°C
Punct de fierbere	100°C
Presiune de vapori	217atm/374°C
Temperatură critică	374°C
Căldură specifică	1cal/g
Căldură de vaporizare	538,9cal/g
Căldură de topire	80cal/g
Constantă ebulioscopică	0,52°
Constantă crioscopică	1,86°
Conductibilitate electrică	$4x10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$
Constantă dielectrică	80
Moment electric	1,84debye

Multe dintre proprietăţile fizice ale apei sunt utilizate în definirea acestora. Astfel, temperatura la care cele două faze, lichidă şi solidă, ale apei sunt în echilibru - punctul de topire al apei la presiunea de 760 mmcol Hg - serveşte ca punct "zero" în scara termometrică a lui Celsius. Temperatura la care sunt în echilibru fazele lichidă şi gazoasă (punctul de fierbere al apei) este notată cu 100°C, în aceeaşi scară. Unitatea de măsură pentru căldura specifică - caloria - este calculată pornindu-se de la căldura specifică a apei. Unitatea de măsură kilogramul este masa unui dm^3 de apă pură la 4°C, temperatura la care apa are densitatea maximă.

Apa este în multe privinţe un lichid excepţional. Punctele de topire şi fierbere ale apei au valori anormal de ridicate în comparaţie cu combinaţiile hidrogenului cu elementele vecine din tabelul periodic:

	CH_4	NH_3	H_2O	HF	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
p.t.	-184°	-78°	0°	-83°	-185°	-133°	-85°	-115°
p.f.	-164°	-33°	100°	19,5°	-112°	87°	-61°	-85°

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Densitatea apei nu scade progresiv cu temperatura, ca la celelalte lichide, ci are un maxim situat la + 4°C mai precis (+3,98°C). Deasupra acestei temperaturi densitatea scade, cum este normal, dar ea scade şi la răcirea apei sub 4°C .

Volumul apei creşte când ea este răcită sub 4°C:

0°C	4°C	10°C	15°C	20°C
$1cm^3$ = 0,999866g	1000000g	0,999727g	0,999127g	0,9998230g

Trecerea la starea solidă, deci la 0°C, se produce cu o nouă variaţie discontinuă a densităţii. Gheaţa la 0°C are densitatea 0,91. Volumul ei este cu circa 10% mai mare decât al unei greutăţi egale de apă, la aceiaşi temperatură. Această comportare este valabilă numai când apa îngheţă la presiune normală, formând cristale hexagonale. La presiuni foarte mari (20000atm) iau naştere alte forme cristaline ale gheţii, diferite de gheaţa normală, care au (ca în cazul tuturor celorlalte substanţe) volume mai mici faţă de apa lichidă.

Toate aceste anomalii ale proprietăţilor fizice ale apei se datoresc fenomenelor de asociere a moleculelor da apă, în conformitate cu cele amintite mai sus.

Anomaliile densităţii apei au un rol deosebit în ceea ce priveşte clima planetei şi viaţa animalelor şi plantelor. Astfel, când apa râurilor, lacurilor, mărilor şi oceanelor se răceşte sub 4°C, ea nu mai cade la fundul bazinului, fiind mai uşoară, şi din această cauză rămân şi îngheaţă la suprafaţa acestora. Din această cauză, apele mai adânci nu îngheaţă până la fund şi în această zonă apa are o temperatură în jur de +4°C, la care viaţa îşi continuă mersul.

1.2. SOLUŢII - DATE GENERALE

În natură nu există apă chimic pură. Apele naturale conţin dizolvate cantităţi variate de diferite substanţe.

Apa de ploaie poate fi considerată cea mai curată dintre toate apele naturale. Datorită faptului că este în contact cu aerul, va conţine o serie de componenţi ai acestuia printre care şi o serie de impurităţi ale acestuia - ca bioxid de carbon, amoniac, acid azotic, bioxid de sulf, hidrogen sulfurat etc.

Apele subterane prezintă compoziţia cea mai variată posibilă datorită compoziţiei variabile a formaţiunilor pe care le traversează.

Apele râurilor vor reflecta compoziţia formaţiunilor spălate de întreaga reţea a bazinului hidrografic.

Apele mărilor şi oceanelor se caracterizează printr-o salinitate medie de 35‰ săruri dizolvate.

Din cele de mai sus este clar faptul că atunci când discutăm despre hidrosferă, de fapt discutăm despre soluţii apoase cu conţinuturi diferite în diverse substanţe dizolvate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2.1.DIZOLVAREA

O soluţie este un sistem omogen format din două sau mai multe componente ale căror proporţii pot fi variabile.

La formarea unei soluţii participă substanţa solubilă care are capacitatea de a se dizolva şi este cunoscută cu numele de *solut* sau *dizolvat*, şi substanţa care poate să dizolve numită *solvent* sau *dizolvant*.

Cel mai răspândit solvent este apa. Ea are capacitatea de a dizolva substanţe solide, lichide şi gazoase. Nu se poate vorbi despre o substanţă care să fie complet insolubilă în apă. Alţi dizolvanţi sunt: benzină, eter, alcool etc. Substanţele prezintă solubilităţi diferite în diverşi solvenţi. Astfel, sarea se dizolvă foarte bine în apă, grăsimile sunt insolubile în apă, dar se dizolvă uşor în diferiţi solvenţi organici - iodul nu se dizolvă în apă, dar este perfect solubil în alcool şi exemplele sunt foarte numeroase .

Dizolvarea este o consecinţă a existenţei mişcării moleculare. Când o substanţă solubilă este introdusă în apă, moleculele sau ionii acesteia, datorită mişcării proprii, cât şi sub influenţa moleculelor de apă se desprind de pe suprafaţa solidului şi tind să pătrundă printre moleculele de apă.

Dizolvarea se realizează prin intermediul a două fenomene :

- dizolvarea substanţei până la nivel de molecule sau ioni şi răspândirea ei printre moleculele dizolvantului (dizolvarea), ceea ce necesită un consum de energie (căldură) - deci un proces fizic;
- asocierea moleculelor sau ionilor dizolvatului cu moleculele de apă (hidratare), ceea ce se realizează cu degajare de căldură şi care reprezintă un proces chimic.

Având în vedere că dizolvarea este un proces endoterm, iar hidratarea este exotermă, efectul termic total este rezultatul însumării algebrice al celor două efecte termice, acesta fiind pozitiv sau negativ.

Cantitatea de căldură absorbită sau degajată prin dizolvarea unei molecule gram de substanţă este cunoscută cu numele de căldură de dizolvare.

Prin solubilitate se defineşte proprietatea unei substanţe de a se dizolva într-un solvent. Solubilitatea substanţelor variază funcţie de o serie de factori: natura substanţei, temperatură, presiune. Solubilitatea unei substanţe se măsoară prin cantitatea maximă de substanţă care, la o anumită temperatură, se poate dizolva în 100g de apă. Aşa de exemplu, pentru ca la 20°C în 100g apă se pot dizolva maximum 36g de NaCl, această valoare reprezintă solubilitatea clorurii de sodiu în apă la 20°C.

După solubilitatea în apă la 20°C substanţele se împart în:

- uşor solubile - solubilitate peste 10g;
- greu solubile - solubilitate sub 1g;
- insolubile - solubilitate sub 0,01g.

Prin prisma celor afirmate mai sus, zahărul este o substanţă foarte solubilă pentru că solubilitatea sa la 20°C este de 300g; sulfatul de calciu (gips) este greu solubil pentru că solubilitatea sa la 20°C este de 0,21g, iar carbonatul de calciu (calcitul) este considerat o substanţă insolubilă pentru că la 20°C solubilitatea sa este de 0,0007g.

Soluţiile în care, în anumite condiţii date de temperatură şi presiune, substanţa adăugată nu se mai poate dizolva, sunt cunoscute ca *soluţii saturate* iar toate celelalte soluţii care mai permit dizolvarea unei cantităţi în plus de substanţă sunt *soluţii nesaturate*.

Astfel, ştiind că în 100g de apă la 20°C se pot dizolva numai 36g de NaCl, înseamnă că la această concentraţie soluţia este saturată în timp ce la orice valoare sub 36g, la 100g H_2O la 20°C, este o soluţie nesaturată.

Soluţia saturată poate fi definită şi ca soluţia în care moleculele sau ionii substanţei dizolvate din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluție sunt în echilibru dinamic cu moleculele sau ionii substanței nedizolvate.

substanțe nedizolvate ↔ substanțe dizolvate (în soluție)

Într-o soluție, cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de dizolvant sau de soluție, reprezintă concentrația soluției respective.

O soluție care conține o cantitate redusă dintr-o substanță dizolvată este o soluție diluată, iar aceea care conține o cantitate mai mare dintr-o substanță dizolvată este o soluție concentrată.

Astfel, o soluție care conține în 100g apă la 20°C dizolvat 1g NaCl este o soluție diluată, când conține 25g este concentrată iar când conține 36g este saturată.

Este de menționat că o soluție saturată a unui compus nu este totdeauna și o soluție concentrată. Astfel, o soluție saturată de clorat de potasiu $KClO_3$ la 20°C conține 7,1g la 100g de apă, deci este o soluție destul de diluată. Aprecierile pe această linie este necesar să se facă totdeauna luând în considerare calitatea compusului de a fi mai mult sau mai puțin solubil în apă.

Solubilitatea diferiților compuși solizi este influențată substanțial de temperatură. Astfel, pentru a obține soluții saturate de azotat de potasiu în 100g apă la diferite temperaturi sunt necesare următoarele cantități:

Temperatura în °C	0	20	40	60	80	100
KNO_3 în g	13,3	31,5	63,9	109,9	169	245

În figura 1 sunt reprezentate curbele de solubilitate în apă pentru o serie de compuși.

Pentru cea mai mare parte a compușilor solizi solubilitatea acestora în apă crește cu creșterea temperaturii (fig.1). Sunt situații când solubilitatea unor compuși diferă și anume crește până la o anumită temperatură pentru ca apoi cu creșterea în continuare a temperaturii, solubilitatea să scadă - este cazul hidroxidului și sulfatului de calciu (fig.2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

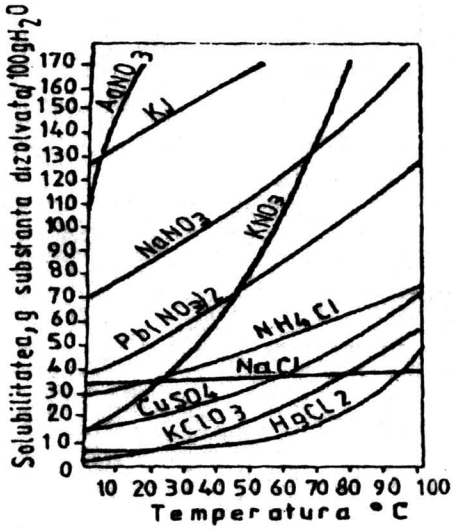


Fig.1. Curbele de solubilitate a unor săruri

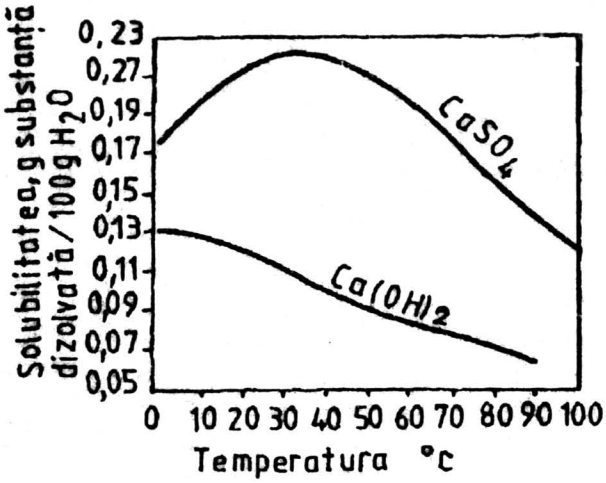


Fig.2. Curbele de solubilitate pentru hidroxid de calciu şi sulfat de calciu

Substanţele care se caracterizează printr-o solubilitate crescândă cu temperatura se separă în stare solida când soluţiile lor saturate sunt răcite.

După forma curbei de solubilitate este posibil să deducem cu uşurinţă dacă răcirea soluţiilor se realizează cu depunere de substanţă solidă. Astfel, pentru NaCl la care curba de solubilitate este aproape o dreaptă uşor ascendentă, răcirea se realizează aproape fără depunere de cristale de NaCl

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru că prin creşterea temperaturii solubilitatea este foarte puţin influenţată.

Astfel , la 0°C 35,6g iar la 100°C 37,1g de NaCl se solubilizează în 100g de H_2O .

În cazul azotatului de potasiu, la care curba de solubilitate este puternic ascendentă, prin răcirea unei soluţii de KNO_3 se separă o mare cantitate de substanţă solidă (scăderea bruscă a solubilităţii KNO_3 cu scăderea temperaturii).

Demnă de luat în discuţie este şi comportarea compuşilor care fac parte din categoria sărurilor hidratate (fig.3).

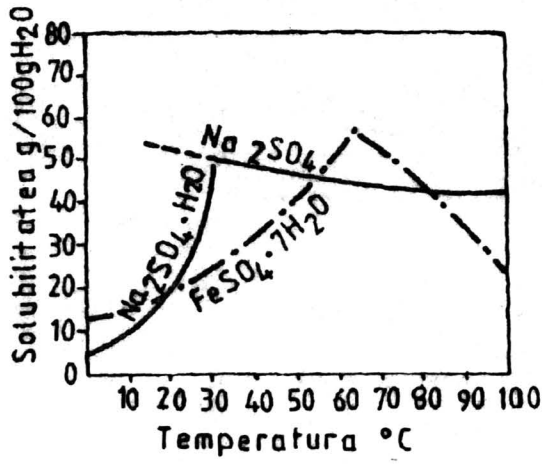


Fig.3. Curbele de solubilitate ale sulfatului de sodiu şi sulfatului de fier

Urmărind comportarea acestor compuşi constatăm că de exemplu, pentru sulfatul de sodiu solubilitatea creşte rapid până la temperatura de 32,38°C, iar apoi descreşte cu creşterea temperaturii. Acest fenomen se datorează faptului că până la temperatura de 32,38°C soluţia saturată se găseşte în echilibru cu sarea hidratată $Na_2SO_4.10H_2O$, iar peste această temperatură, cu sarea anhidră Na_2SO_4, care se caracterizează prin altă solubilitate. Acelaşi raţionament este valabil şi pentru $FeSO_4 . H_2O$.

Considerăm interesant să amintim o serie de noţiuni cu privire la hidraţi cristalini sau cristalo-hidraţi, care sunt reprezentaţi de cristalele care conţin în compoziţia lor molecule de apă - apa de cristalizare. Numeroase minerale cristalizează cu apa de cristalizare :

carbonatul de sodiu	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
clorura de magneziu	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
clorura de calciu	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
sulfat de fier	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
sulfat de aluminiu	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este cunoscut şi faptul că sunt substanţe care pot cristaliza cu cantităţi variabile de apă, ca de exemplu:

$CuSO_4$	- anhidru
$CuSO_4 \cdot H_2O$	- monohidrat de cupru
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	- trihidrat de cupru
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	- pentahidrat de cupru

Hidraţii cristalini se caracterizează printr-o nestabilitate mai mult sau mai puţin avansată.

Astfel, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ pierde apa prin simpla expunere în aer uscat în timp ce $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pentru a pierde apa este necesar să fie încălzit.

Există substanţe care au capacitatea de a absorbi vapori de apă din atmosferă şi trec astfel în hidraţi cristalini. Este cazul cu $MgCl_2$ care formează hidraţi cu două, patru şi şase molecule de apă. Acest tip de substanţe sunt cunoscute cu numele de substanţe higroscopice.

În cazul în care substanţa absoarbe apa până ce tinde să formeze o soluţie, ea se consideră a fi o sare delicvescentă.

Unul dintre compuşii cu cea mai mare capacitate de delicvescenţă este $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Soluţiile care conţin mai multă substanţă dizolvată decât este prezentă într-o soluţie saturată, la aceeaşi temperatură şi presiune, se numeşte soluţie suprasaturată.

Aceste soluţii sunt foarte instabile - simpla introducere a unui cristal din substanţa solidă dizolvată, în soluţie, duce la producerea cristalizării, fenomen care poate să apară şi la cea mai mică agitaţie a acestei soluţii.

Apa dizolvă nu numai substanţe solide ci şi lichide. După solubilitatea reciprocă se deosebesc mai multe tipuri de soluţii de lichide în lichide: unele lichide, ca apa şi mercurul, sunt practic imiscibile între ele; altele sunt parţial miscibile ca apa şi eterul (apa se saturează cu eter la 22°C prin prezenţa a 5,8g eter în 100g apă; iar o soluţie saturată de eter cu apă conţine 4,12g apă în 100g eter) şi perfect miscibile H_2O cu H_2SO_4. În situaţia acestor amestecuri, pentru a face distincţia dintre dizolvant şi dizolvat se consideră dizolvant compusul care se găseşte în cantitatea cea mai mare.

Prin creşterea temperaturii se realizează şi o miscibilitate mai ridicată a celor doi componenţi luaţi în discuţie.

Este de un deosebit interes să urmărim comportarea unei substanţe solubilizate într-un dizolvant constituit din doi componenţi - de fapt se pune problema modului de repartiţie a acestei substanţe între aceştia. Dacă avem o soluţie apoasă de iod pe care o agităm cu tetraclorură de carbon, cea mai mare parte a iodului va trece în CCl_4.

Se numeşte *coeficient de repartiţie* (sau de distribuţie) raportul dintre concentraţiile soluţiilor substanţei care se repartizează între două lichide imiscibile între ele. Acest coeficient este o mărime constantă nedepinzând de cantitatea fiecărui dizolvant şi a substanţei repartizate.

$K = C_1/C_2$ = constantă

K = coeficient de repartiţie

C_1 şi C_2 concentraţiile substanţei dizolvate în cei doi dizolvanţi.

Bineînţeles, apa are capacitatea de a solubiliza şi compuşi gazoşi. Solubilitatea unui gaz în apă este determinată de numărul maxim de volume de gaz care la 0°C şi 760mm Hg se dizolvă într-un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

volum de apă.

Pentru un sistem format dintr-un dizolvant lichid şi un gaz, deci alcătuit din două componente (C) şi două faze (F), există două grade de libertate (L).

$$L = C - F + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Aceste două grade de libertate care definesc sistemul sunt temperatura şi presiunea.

Solubilitatea gazelor variază cu temperatura, dar diferit faţă de solide: la gaze ea scade cu creşterea temperaturii.

În figura 4 sunt prezentate curbele de solubilitate a câtorva gaze.

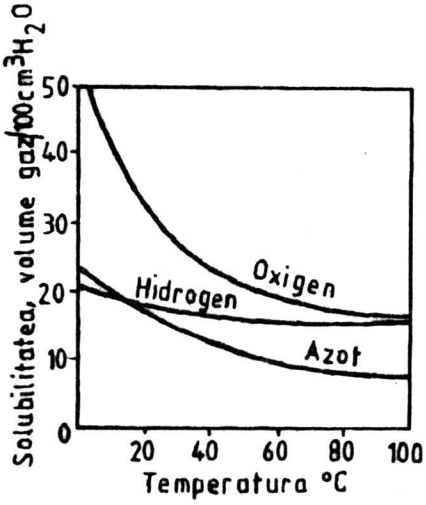


Fig. 4. Curbele de solubilitate în apă a oxigenului, hidrogenului şi azotului.

Dizolvarea unui gaz în apă constă în pătrunderea moleculelor gazului printre moleculele de apă şi care se realizează de la suprafaţa apei spre interiorul acesteia. În timpul acestei mişcări o parte dintre moleculele gazului ajung la suprafaţă şi se degajă. La echilibru se stabileşte următoarea relaţie:

gaz deasupra lichidului = gaz dizolvat

În această situaţie soluţia este saturată cu gaz. Dacă presiunea gazului creşte, proporţional creşte şi concentraţia sa în apă.

Variaţia solubilităţii unui gaz cu presiunea este guvernată de legea lui Henry: cantitatea, în unităţi de masă, dintr-un gaz dizolvat într-un volum dat de lichid, la temperatură constantă, este direct proporţională cu presiunea gazului de deasupra lichidului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$m = Kp$$

m = masa de gaz dizolvat
p = presiunea
K = constanta

De exemplu, dacă la 20°C şi 760mm Hg se dizolvă 0,1725g CO_2 în 100ml apă, atunci când presiunea se dublează, cantitatea de gaz dizolvat se dublează, adică 0,345g CO_2. Conform legii lui Boyle, o masă de gaz de două ori mai mare va ocupa acelaşi volum pe care l-a ocupat cantitatea iniţială la presiune normală. Adică, 0,345g CO_2 la două atmosfere ocupă acelaşi volum ca 0,1725g CO_2 la o atmosferă.

Deci, volumul de gaz care se dizolvă într-un volum dat de lichid nu depinde de presiune. ?

În cazul dizolvării unui amestec de gaze, solubilitatea fiecărui gaz este determinată de presiunea parţială a gazului care se dizolvă şi nu de presiunea totală a amestecului. Aceasta este extinderea dată de Dalton legii lui Henry. Presiunea parţială a unui gaz este presiunea exercitată de un component al unui amestec gazos când acesta ar ocupa volumul pe care îl ocupă întregul amestec.

Legea lui Dalton - a presiunilor parţiale arată că, dacă se amestecă gaze care nu reacţionează între ele, presiunea totală a amestecului este egală cu suma presiunilor parţiale ale gazelor componente.

Ştim că aerul este un amestec de azot şi oxigen, iar proporţia celor două gaze fiind de 79% N_2 şi 21% O_2, presiunile lor parţiale la o presiune de o atm va fi de 0,79atm pentru N_2 şi 0,21atm pentru O_2.

Ştiind că la presiune atmosferică şi la 20°C, solubilitatea azotului este de 1,54ml N_2/ 100ml H_2O şi a oxigenului de 3,13ml O_2/ 100ml H_2O (fig. 4) înseamnă că ele se vor dizolva proporţional cu presiunile lor parţiale:

$0,79 \times 1,54 = 1,217$ml N_2/100ml H_2O

$0,21 \times 3,13 = 0,657$ml O_2/100ml H_2O

Aerul dizolvat în apă va conţine:

$$\frac{0,657}{1,217+0,657} \times 100 = 34,9\% \ O_2 \quad \text{şi}$$

$$\frac{1,217}{1,217+0,657} \times 100 = 64,1\% \ N_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, aerul dizolvat în diferitele bazine naturale cu ape va fi mai bogat în O_2 ca aerul atmosferic cu implicaţii benefice în ceea ce priveşte activitatea biotică din aceste domenii.

1.2.2. PROPRIETĂŢI GENERALE ALE SOLUŢIILOR

Densitatea soluţiilor de obicei este mai mare ca densitatea apei şi variază cu concentraţia. De cele mai multe ori relaţia dintre densitatea unei soluţii şi concentraţia acesteia nu este liniară, iar reprezentarea grafică este o curbă cu maxime şi minime. Din această cauză, determinarea concentraţiei funcţie de densitate se realizează în cea mai mare parte experimental şi nu pe baza unor ecuaţii stabilite teoretic. în realitate pentru aceste determinări se folosesc densimetre care sunt gradate funcţie de tipul de soluţie cu care se lucrează. Aşa de exemplu, pentru acid sulfuric intervalul de densitate este 1,00 - 1,85, pentru acid clorhidric 1,00 - 1,20, pentru hidroxid de sodiu 1,00 - 1,53, pentru hidroxid de amoniu 0,80 - 1,00 etc.

Relaţia densitate - concentraţie se mai poate determina şi pe baza unor tabele întocmite special pentru diferite soluţii.

Osmoza - Substanţele dizolvate se comportă în multe privinţe similar gazelor. După cum se cunoaşte, una din proprietăţile gazelor este aceea de a difuza - de a ocupa şi de a se răspândi în mod uniform în întreg spaţiul care-i stă la dispoziţie.

Moleculele unui lichid ca şi cele ale unei substanţe din soluţie au aceeaşi tendinţă, cu amendamentul că procesul se desfăşoară mult mai lent decât în cazul gazelor pentru motivul bine cunoscut că moleculele lichidelor sunt mult mai strâns legate între ele.

Procesul de osmoză constă în tendinţa de difuzare a apei din spaţiul în care concentraţia sa este mai mare, în spaţiul în care concentraţia să este mai mică, deci în sensul diluării soluţiilor mai concentrate.

Temperaturile de fierbere şi solidificare ale soluţiilor.

Punctul de fierbere este temperatura la care presiunea de vapori este egală cu presiunea atmosferică. Dacă se realizează o scădere a presiunii de vapori implicit se realizează o ridicare a punctului de fierbere. Aceasta se realizează prin solubilizarea în apă a diferitelor substanţe.

În figura 5 este prezentată variaţia temperaturilor de fierbere a unei soluţii apoase faţă de apa pură funcţie de temperatură şi presiune.

Din cauză că presiunea de vapori a unei soluţii este mai mică decât presiunea de vapori a apei pure, curba de variaţie a presiunii de vapori a soluţiei se află sub curba presiunii de vapori a apei pure. Pe diagramă se observă că temperatura de fierbere a soluţiei (b) este mai mare ca temperatura de fierbere a apei pure (a) la presiune de 1 atm.

Pe baza studierii punctelor de fierbere a soluţiilor, Raoult a observat că:

- ridicarea punctului de fierbere a unei soluţii este proporţională cu concentraţia soluţiei;
- cantităţi moleculare egale (echimoleculare) de diferite substanţe dizolvate în cantităţi egale de dizolvant, produc aceeaşi ridicare a punctului de fierbere.

Aşa de exemplu, prin dizolvarea unui mol de zahăr sau a unui mol de uree într-un litru de apă, punctul de fierbere al soluţiei este de 100,52°C, deci cu 0,52°C mai ridicat ca al apei pure.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

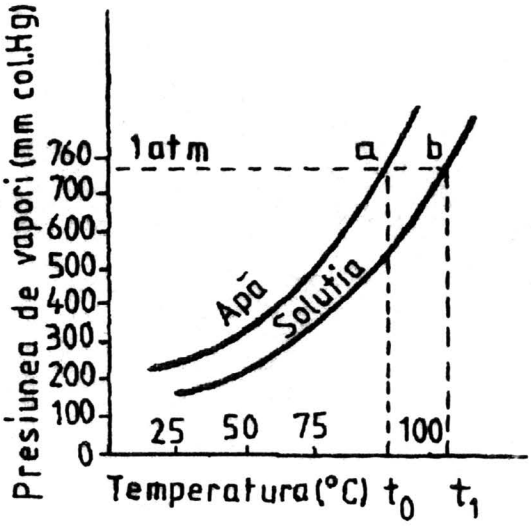


Fig.5. Ridicarea temperaturilor de fierbere a soluţiilor

Ridicarea punctului de fierbere, produsă prin dizolvarea unui mol dintr-un compus în 1000g dizolvant, este cunoscută cu numele de *constanta ebulioscopică* şi se notează cu E. Ea variază cu natura dizolvantului. Astfel, E este 0,52 pentru apă, 1,15 pentru alcool, 2,12 pentru eter, 2,57 pentru benzen şi altele.

Legea lui Raoult permite calculul punctului de fierbere al unei soluţii prin relaţia:

$$\Delta t = E - C$$

$$C = \frac{m}{M} - \Delta t = E\frac{m}{M}$$

Δt = numărul de °C cu care creşte temperatura de fierbere;
E = constanta ebulioscopică;
C = concentraţia;
m = masa substanţei dizolvate;
M = masa moleculară.

În mod similar, punctul de congelare al unei soluţii este mai scăzut decât cel al dizolvantului pur.

În figura 6 este arătată variaţia funcţie de temperatură a presiunii de vapori a apei, gheţii şi a unei soluţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

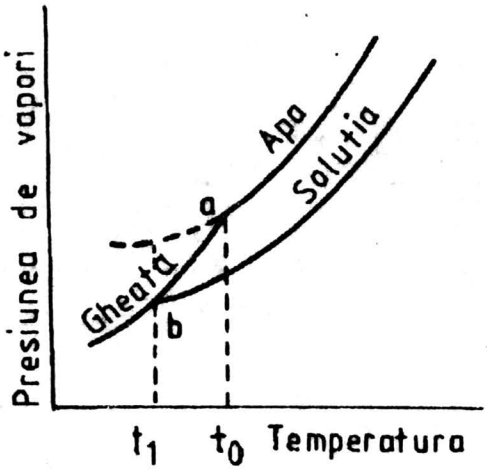


Fig.6. Scăderea punctului de solidificare la soluţiile apoase: a) punctul de solidificare al apei; b) punctul de solidificare al soluţiei

S-a constatat că temperatura de solidificare a unei soluţii este proporţională cu concentraţia soluţiei, iar la cantităţi echimoleculare din substanţe diferite solubilizate în aceeaşi cantitate de solvent se produce aceeaşi scădere a temperaturii de solidificare.

Astfel, dacă într-un litru de apă solubilizăm un mol de zahăr sau de uree soluţie, se solidifică la o temperatura de – 1,86°C, mai mică deci decât a apei pure.

Coborârea temperaturii de solidificare produsă la dizolvarea unui mol dintr-o substanţă în 1000g de solvent poartă numele de constantă crioscopică şi se notează cu K.

Legea lui Raoult privitoare la crioscopie permite determinarea variaţiei punctelor de solidificare a soluţiilor prin relaţia:

$$\Delta t = K \times C \quad \rightarrow \quad \Delta t = K \frac{m}{M}$$

Constanta crioscopică variază şi ea funcţie de solvent - este deci 1,86 pentru apă, 5,12 pentru benzen, 3,9 pentru acid acetic şi altele.

Prin cunoaşterea comportării soluţiilor în diferite condiţii fizico-chimice putem aprecia diferitele rezultate cu care ne confruntăm când apreciem procesele naturale în care acestea sunt implicate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2.3. DISOCIAŢIA ELECTROLITICĂ

Explicaţia proprietăţii soluţiilor de a conduce curentul electric a fost dată de S. Arrhemus în 1887. El a arătat că atunci când un electrolit este dizolvat în apă, moleculele lui sunt supuse unei disocieri mai mult sau mai puţin intense, în particule încărcate cu sarcini electrice pozitive sau negative, numite ioni.

Substanţele ale căror soluţii au capacitatea de a conduce curentul electric se numesc *electroliţi*, iar substanţele ale căror soluţii nu conduc curentul electric se numesc *neelectroliţi*.

Dacă o sare se dizolvă în apă, componenta metalică formează ioni pozitivi, iar restul acid formează ioni negativi ($NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$). Dacă un acid se dizolvă în apă, ionii de hidrogen sunt pozitivi, iar restul acid formează ioni negativi ($HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$), iar dacă o bază se dizolvă în apă, componenta metalică formează ioni pozitivi, iar restul bazic ioni negativi ($NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$).

Ionii în soluţie se caracterizează prin proprietăţi diferite faţă de atomii sau moleculele respective. Astfel, ionii de Na^+ nu descompun apa ca sodiul metalic, şi ionii de clor nu au culoarea galben-verzuie şi mirosul clorului gazos, de asemenea ionii de hidrogen există numai în soluţie, pe când hidrogenul este un gaz foarte puţin solubil în apă; radicalul SO_4 nici nu poate exista în stare liberă, ci numai în soluţie ca ion negativ.

Este necesar să se facă distincţie între *disociaţia electrolitică* şi *disociaţia termică*. Disociaţia electrolitică are loc la dizolvarea produsului şi rezultă din ea ioni, iar cea termica se realizează la creşterea temperaturii şi rezultă molecule neutre.

De exemplu, pentru acid sulfuric:

disociaţia electrolitică $H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$

disociaţia termică $H_2SO_4 \leftrightarrow H_2O + SO_3$

Hidratarea ionilor. După cum se ştie, molecula de apă este un dipol şi din această cauză ea poate exercita o influenţă asupra electrolitului. Sărurile în stare solidă au o reţea cristalină constituită din ioni legaţi între ei prin forţe electrostatice, deci prin legături care nu sunt rigide. Astfel, clorura de sodiu este constituită din ioni de Cl^- şi de Na^+ dispuşi în nodurile unei reţele cubice. Când electrolitul vine în contact cu apa, ionii lui se desprind treptat din reţea şi se deplasează în toate direcţiile. Datorită sarcinilor pe care le prezintă ionii, atrag moleculele de apă în conformitate cu schema din figura 7.

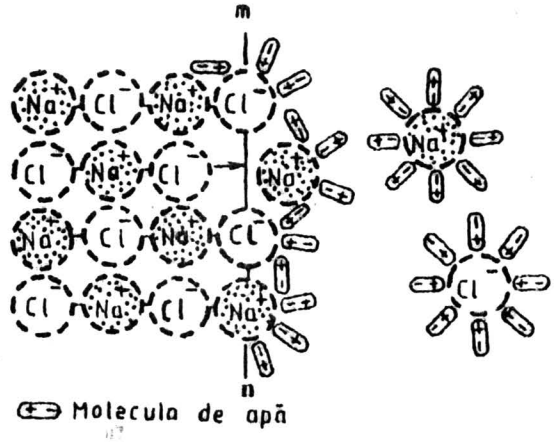


Fig. 7. Schema de dizolvare în apă a unui cristal de clorură de sodiu (mn = marginea cristalului)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aşadar, în urma dizolvării unui electrolit nu iau naştere ioni liberi separaţi, ci asociaţii între ionii electrolitului şi moleculele de apă. Procesul este cunoscut cu numele de hidratare, iar ionii formaţi din ionii electrolitului înconjuraţi de molecule de apă - ioni hidrataţi.

Numărul moleculelor de apă din jurul ionilor este diferit şi este cu atât mai mare cu cât raza ionului este mai mică şi sarcina acestora mai mare.

În cazul electroliţilor polari şi la care apar şi legături covalente procesul de hidratare se realizează în conformitate cu schema din figura 8.

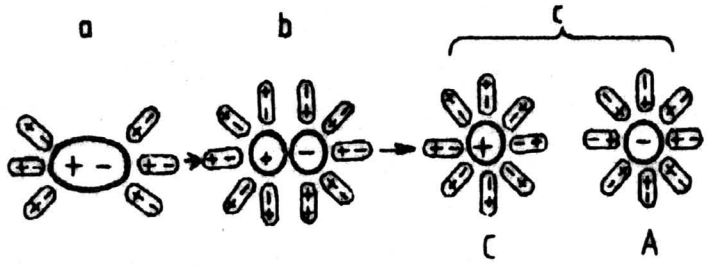


Fig.8. Schema de ionizare a unui electrolit polar: a) molecula polară a electrolitului (HCl) în etapa primară de hidratare; b) trecerea structurii polare în structură ionică; c) desfacerea în ioni liberi hidrataţi (disociere) ; C = cation, A = anion.

În cadrul acestor procese nu trebuie să uităm că aceşti acizi care se disociază duc la apariţia ionului de H^+ care, de fapt, este un proton care duce la o legătură foarte puternică cu moleculele de apă. Ionul de hidrogen hidratat este de fapt ionul de hidroniu:

$$H_2O + H^+ \rightarrow [H_3O]^+$$

Acest tip de reacţii se desfăşoară astfel pentru acid clorhidric:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + [H_3O]^+$$

De obicei, pentru simplificare se scrie H^+ în loc de $[H_3O]^+$.

Proprietatea electroliţilor de a disocia în soluţie apoasă, în ioni liberi, nu este specifică numai substanţei dizolvate; un rol esenţial în acest proces îl are şi apa, mai exact acţiunea reciprocă dintre substanţa dizolvată şi apă.

Atragem atenţia asupra faptului că disociaţia electrolitică este un fenomen care se produce într-o soluţie fără intervenţia unui curent electric din afară (cum este în cazul electrolizei).

Intr-o soluţie, atâta timp cât nu circulă un curent electric, ionii electroliţilor au mişcări dezordonate, asemănătoare mişcărilor moleculelor dizolvantului. Când însă se trece un curent electric printr-o soluţie de electrolit, electrozii exercită asupra ionilor de semn contrar forţe de atracţie, sub influenţa cărora mişcarea până atunci dezordonată a ionilor, se transformă într-o mişcare dirijată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fenomenul de dirijare a ionilor spre electrozi, sub acţiunea curenţilor electrici se numeşte *electroliză*.

Gradul de disociere. Ionii în soluţii se caracterizează prin mişcări continue şi dezordonate, iar din această cauză este posibilă ciocnirea între ei şi astfel refacerea moleculelor iniţiale, molecule care pot fi în continuare din nou disociate electrolitic. Din această cauză, reacţia de disociaţie electrolitică nu poate fi considerată că se desfăşoară până la capăt, ci ca o reacţie reversibilă.

$$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$$

Cu cât concentraţia ionilor este mai mare cu atât posibilitatea de ciocnire a ionilor între ei, şi deci de refacere a moleculelor iniţiale, este mai mare. Aceste fenomene opuse se echilibrează astfel că într-un timp dat, atâtea molecule câte se disociază, tot atâtea se refac. în stare de echilibru este o relaţie între moleculele totale de substanţă nedisociată şi ioni. Relaţia în care se găsesc reprezintă *gradul de disociere* şi se notează cu α. Deci gradul de disociere este raportul între numărul de molecule disociate şi numărul total de molecule dizolvate într-un solvent:

$$\alpha = \frac{numarul\ de\ molecule\ disociate}{numarul\ initial\ de\ molecule} = \frac{n`}{n}$$

Gradul de disociere depinde de concentraţia soluţiei şi creste cu diluţia acesteia. Când disocierea este totală, gradul de disociere este egal cu 1.

Dacă într-o soluţie de acid clorhidric, din 100 molecule de HCl, 60 sunt disociate, gradul de disociere este egal cu 0,60.

Gradul de disociere depinde de natura electrolitului. în cele ce urmează este interesant de urmărit o listă de electroliţi cu gradul de disociere corespunzător unor soluţii 0,1n.

Electrolitul	α	Electrolitul	α
HCl	0,92	NaOH	0,91
HNO_3	0,92	KOH	0,91
H_2SO_4	0,61	NH_4OH	0,13
H_3PO_4	0,28	NaCl	0,85
Acid acetic	0,013	Acetat de sodiu	0,80
Acid carbonic	0,017	Sulfat de zinc	0,40
Acid sulfhidric	0,0007	Clorură mercurică	0,01

În general, se consideră electroliţi tari acei electroliţi al căror grad de disociere în soluţii 0,1n este mai mare de 0,3 şi se schimbă relativ puţin cu schimbarea concentraţiei. Electroliţii slabi au gradul de disociere foarte mic chiar în soluţii foarte diluate şi scade rapid odată cu creşterea concentraţiei soluţiei.

Dintre electroliţii tari menţionăm aproape toate sărurile, hidroxizii metalelor alcaline, majoritatea acizilor minerali - HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4.

În grupa electroliţilor slabi se încadrează - NH_4OH, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, bazele organice, H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4, toţi acizii organici.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Constanta de disociere. Procesul de disociere fiind un proces reversibil, la un moment dat se stabileşte un echilibru între moleculele nedisociate şi ionii din soluţie

$$AB \leftrightarrow A^+ + B^-$$

Acest echilibru se supune legii acţiunii maselor, constanta de echilibru K determinindu-se astfel:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

În acest caz constanta de echilibru K se numeşte constantă de disociere. Analizând această relaţie constatăm că un electrolit, cu cât este mai tare, mai puternic disociat, deci concentraţia ionului îni este mai mare, cu atât constanta de disociere este mai mare. Deci K este funcţie de gradul de disociere α

Pentru electroliţii slabi această situaţie este diferită şi a fost stabilită de către Ostwald (1888) în conformitate cu.

la echilibru $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$
$(1-\alpha) \quad \alpha \quad \alpha$

α = gradul de disociere

Pentru o soluţie conţinând o moleculă-gram dizolvată în V litri de apă, deci de concentraţie C concentraţiile la echilibru vor deveni:

$$[AB] = (1-\alpha)C$$

$$[A^+] = [B^-] = \alpha C$$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha C \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

Prin această relaţie am scris *legea diluţiei a lui Ostwald*.

Această lege este uşor aplicabilă pentru electroliţi slabi şi medii, dar nu se aplică celor tari. Astfel pentru acidul acetic, care este un electrolit slab, K se menţine între $1{,}81 \times 10^{-5}$ şi $1{,}85 \times 10^{-5}$ când V variază între 10 şi 1000 l, în timp ce pentru clorura de potasiu, care este un electrolit tare, K variază între 0,541 şi 0,048 când V variază între 10-1000 l. Deci în cazul electroliţilor tari K nu mai poate fi asimilată cu o constantă, ea crescând cu concentraţia soluţiei respective.

Cunoscând aceste probleme este necesar ca atunci când lucrăm cu electroliţi tari, în special să apelăm la o altă noţiune şi anume cea de activitate în locul concentraţiei. În cele ce urmează vom căuta să elucidăm sensul acestei mărimi care în procesele geochimice este deosebit de implicată.

Am arătat că sărurile, care sunt electroliţi tari, au în stare cristalină o structură ionică, deci în soluţii sunt complet disociate. La fel, anumite substanţe cu molecule polare, ca de exemplu HCl, H_2SO_4, HNO_3, în soluţie sunt practic complet disociate în ioni. Ionii astfel apăruţi sunt particule încărcate cu sarcini electrice contrarii şi din această cauză ei se atrag reciproc, forţele fiind cu atât mai intense cu cât ei sunt mai apropiaţi (concentraţie mai mare). Din cauza atracţiei electrostatice fiecare ion este înconjurat de un număr mai mare sau mai mic de ioni de sens contrar.

Pentru electroliţi tari în soluţie este necesar să ţinem cont şi de forţele care acţionează între

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru electroliţii tari în soluţie este necesar să ţinem cont şi de forţele care acţionează între ionii dizolvatului şi moleculele dizolvantului.

Interacţiunea dintre ioni este cu atât mai mare cu cât între ei sunt interpuse mai puţine molecule de dizolvant.

Dacă în soluţia de electrolit se introduc electrozii legaţi la o sursă de curent electric, ionii încep să se desfacă din învelişurile ionice şi să migreze spre electrozii respectivi. Mişcarea lor este îngreunată de aceste învelişuri ionice, astfel că participarea lor la procesul respectiv nu se realizează în totalitatea concentraţiei lor, ba din contră mişcarea este cu atât mai mică cu cât concentraţia ionilor este mai mare (fig 9).

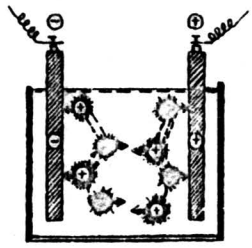


Fig.9. Reducerea vitezei de migrare a ionilor sub acţiunea curentului electric, datorită interacţiunii ionilor.

Deci, legea acţiunii maselor rămâne valabilă pentru electroliţii tari numai în masura în care în calcule vom lua în consideraţie nu concentraţia aparentă a acestora ci concentraţia efectivă a ionilor - activitatea ionilor (a).

Activitatea ionilor se determină prin relaţia: $a = f_a \times c_r$ în care c_r = con centraţia reală, iar f_a = coeficient de activitate. Acest coeficient reflectă interacţiunea din sistem.

Pentru electroliţii tari el înlocuieşte într-o oarecare masură gradul de disociere. Pentru soluţiile foarte diluate, unde procesele de interacţiune sunt practic neglijabile, coeficientul de activitate este egal cu unitatea.

1.2.4. REACŢIILE IONILOR ÎN SOLUŢII

Reacţiile electroliţilor în soluţii sunt reacţii care se desfăşoară prin intermediul ionilor şi viteza este cu atât mai mare cu cât concentraţia ionilor în soluţie este mai mare.

Dupa natura electroliţilor, se pot desfăşura următoarele tipuri de reacţii:

1. Reacţii de dublu schimb cu ambele produse de reacţie electroliţi tari, uşor solubili

Ca exemplu, considerăm că se amestecă o soluţie de azotat de sodiu cu clorură de potasiu. Intre cei doi componenţi se produce o reacţie reversibilă care la echilibru se poate scrie astfel:

$$NaNO_3 + KCl \leftrightarrow NaCl + KNO_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Atât $NaNO_3$ cât şi KCl sunt electroliţi tari, deci:

$$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$$
$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

La fel şi NaCl şi KNO_3 sunt tot electroliţi tari, deci:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NaNO_3^-$$

Deci, în soluţie nu vor exista patru tipuri de molecule ci patru tipuri de ioni. Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^-

În ideea teoriei ionice, în acest exemplu nu are loc nici o reacţie (la amestecul soluţiilor nu se observă nici un efect termic, ceea ce dovedeşte că nu se produce nici o reacţie chimică). Dacă în amestecul realizat este lăsat să se evapore solventul până la uscare, vor rezulta cristalele aparţinând celor patru compuşi NaCl, KCl, $NaNO_3$ şi KNO_3.

2. Reacţii de dublu schimb cu formarea unui produs de reacţie insolubil (greu solubil)

Se amestecă soluţiile de azotat de argint şi clorură de potasiu.

$$AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3$$

$AgNO_3$ şi KCl sunt electroliţi tari deci:

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$
$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

După amestecarea soluţiilor din ciocnirea ionilor de Ag^+ şi Cl^- se va forma un compus AgCl care este un electrolit foarte slab şi nu se disociază separându-se din soluţie:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

În acest mod concentraţia ionilor de Ag^+ şi Cl^- scade, în soluţie găsim ioni de K^+ şi NO_3^- care nu participă la reacţie, iar prin îndepărtarea solventului vom obţine cristale de KNO_3.

Tot din acest tip de reacţii fac parte şi acelea din care rezultă doi produşi de reacţie insolubili

$$BaS + ZnSO_4 \rightarrow \underset{\text{(insolubil)}}{BaSO_4} + \underset{\text{(insolubilă)}}{ZnS}$$

În acelaşi mod se desfăşoară şi reacţiile din care se degajă compuşi gazoşi

3. Reacţii de dublu schimb cu formarea unui electrolit slab

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De acest tip este reacţia între bicarbonatul de sodiu şi acidul clorhidric

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2CO_3$$

Bicarbonatul de sodiu şi acidul clorhidric sunt electroliti tari, deci :

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

După amestecare, ionii de H^+ tind să se combine cu ionii de HCO_3^- pentru a forma moleculele de H_2CO_3 (acid carbonic) care este un electrolit foarte slab. Ţinând cont de numărul mic de ioni de H^+ şi HCO_3^- echilibrul reacţiei se va deplasa în direcţia apariţiei de H_2CO_3 .

$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$$

În soluţie vor rămâne ioni de Na^+ şi de Cl^-.

Din această categorie de reacţii mai fac parte şi reacţiile de neutralizare a acizilor tari cu baze tari.

Urmărind aceste exemple este evident faptul că pentru a se produce o reacţie de dublu schimb între electroliţi este necesar ca ionii să fie îndepărtaţi din soluţie. Acest fenomen se realizează atunci când apar compuşi practic insolubili sau greu solubili, se degajă gaze, sau se formează electroliţi slabi care sunt puţin disociabili. Dacă în urma amestecului dintre soluţii nu apar asemenea compuşi, reacţiile chimice nu au loc.

Disociaţia electrolitică a apei. Deşi practic se consideră că apa nu se disociază în ioni, măsurători exacte au arătat că într-o mică proporţie procesul are loc şi se desfăşoară astfel:

$$2H_2O \leftrightarrow [H_3O]^+ + OH^-$$

S-a calculat că la 556.000.000 molecule de apă numai una este disociată, deci

$$\alpha = \frac{1}{556.000.000} = 18 \times 10^{-10}$$

Din această cauză dacă scriem expresia constantei de disociere a apei

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

în care ştim că moleculele de apă disociază puţin şi deci putem considera concentraţia lor constantă înseamnă că produsul concentraţiei ionilor de hidroniu $[H_3O]$ şi al ionilor de OH^- este o mărime constantă

Astfel, la temperatura obişnuită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

K_{H_2O} = produsul ionic al apei.

Concentrația ionilor de hidrogen - notată cu pH , care în apă este egală cu cea a ionilor de OH^-, este

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ ioni gram/l}$$

Pentru ușurința în a lucra cu această noțiune se utilizează numai cifra puterii și aceasta luată cu semn schimbat, deci

$$pH = -\lg [H^+]$$

Deci, în loc să scriem că într-o soluție concentrația de hidrogen este de 10^{-7}, scriem că această soluție are pH = 7.

Concentrația ionilor de H^+ și de OH^- este foarte importantă pentru că ne caracterizează soluția din punct de vedere al aciditații și bazicitații acesteia.

Soluțiile neutre se caracterizează prin concentrații egale ale ionilor de $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$ și egale cu 10^{-7} ioni gram/l deci pH = 7.

Acizii în soluții disociază ioni de H^+ care duc la mărirea numărului de ioni de H^+ proveniți din apă. Concentrația ionilor fiind mai mare de 10^{-7}, pH va fi mai mic de 7.

Când disociază bazele, crește concentrația ionilor OH în apă, care se asociază celor proveniți din disocierea acestora, în acest caz crește concentrația ionilor de OH, scade cea a celor de H^+, deci pH-ul va fi mai mare de 7.

Toate acestea se datorează faptului că *procesul ionic al apei* este o constantă.

În figura 10 este arătată relația între tăria acizilor și bazelor și pH-ul soluției aferente

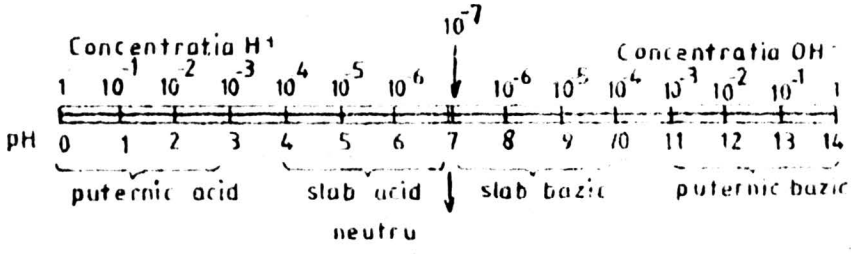


Fig 10. Relația pH și concentația ionilor de H^+ și OH^-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. COMPOZIŢIA CHIMICĂ A APEI OCEANELOR ŞI A APELOR CURGĂTOARE

Suntem în posesia a numeroase date de analiză chimică în ceea ce priveşte compoziţia apei mărilor şi oceanelor şi a apelor de suprafaţă.

Datele sintetice sunt cuprinse în tabelul 3.

Tabelul 3

Concentraţia elementelor majore

Elemente	Concentraţia În apa oceanică-salinitate de 35‰		Concentraţia în apa râurilor mg/kg**
	mg/kg *	milimoli/kg	
Na	10760	468,00	6,9
Mg	1294	53,20	3,9
Ca	412	10,20	15,0
K	399	10,20	2,1
Sr	7,9	0,09	
Cl	19350	545,00	8,1
SO_4	2712	28,20	10,6
HCO_3	145	2,38	55,9
Br	67	0,84	
B	4,6	0,39	
F	1,3	0,068	
Fe	0,007		1,0

* Pytkowicz şi Kester (1971).
** Gibbs (1972).

Din urmărirea datelor de conţinut cuprinse în acest tabel este evident faptul, că indiferent de tipul de apă, compoziţia chimică a acestora este dominată de aceeaşi patru cationi Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ şi trei anioni - Cl^-, SO_4^{2+}, HCO_3^-.

De asemenea, este evident că apa de mare este o soluţie mult mai concentrată faţă de apa râurilor.

În apa râurilor sunt predominante cantitativ Ca^{2+} şi HCO_3^-, iar în apa marină Na^+ şi Cl^-.

Formula sintetică privind preponderenţa principalilor cationi şi anioni poate fi scrisă astfel:

$$\text{- apa mării} \begin{cases} Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} \\ Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- \end{cases}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- ape continentale $\begin{cases} Ca^{2+} > Na^{+} > Mg^{2+} \\ HCO_3^{-} > SO_4^{2-} > Cl^{-} \end{cases}$

Concentraţia medie a sărurilor în apa mărilor şi oceanelor - salinitatea medie, este de 35‰. Sunt o serie de bazine marine cu salinitate mai ridicată: Marea Roşie - 43-58‰, Marea Mediterană - 39‰; dar sunt şi unele cu salinităţi mai scăzute ca cea medie - Marea Baltică - 28-35‰.

Compoziţia chimică a apelor de mare este bine cunoscută şi din punct de vedere al componenţilor mai mari. Datele sintetice sunt cuprinse în tabelul 4.

Tabelul 4

Elemente minore în apa mării

Element	Concentraţia (μg/kg) salinitate 35‰	Element	Concentraţia (μg/kg) salinitate 35‰
Ag	0,008	Ne	0,12
Al	2,0	P	60,0
Au	0,005	Ti	1,0
Ba	20,0 (4-28)	Rb	120,0
Co	0,05	Si	2900 (100-5000)
F	1300,0	U	3,3
I	0,05	V	2,5 (0,2-4)
He	0,0072	Zn	3,0 (0,2-15)
Mn	0,2 (0,06-0,88)		

În ceea ce priveşte prezenţa elementelor atât majore cât şi minore în diferitele tipuri de ape este necesar să arătăm că aceasta este influenţată de următorii factori principali:

- clarke-ul elementului;
- solubilitatea în apă a compuşilor elementului;
- factorii blocanţi care apar în timpul transportului elementelor.

Pentru a avea o imagine asupra modului în care acţionează aceşti factori vom da o serie de exemple legate de răspândirea diferitelor elemente în apele mărilor, oceanelor şi râurilor.

Na, Ca, Mg, primele elemente ca răspândire în ape, fac parte dintre elementele cu clarke-uri ce depăşesc 1%. Este cunoscut faptul că din această categorie fac parte numai 8 elemente din totalul de 92 de elemente stabile ale tabelului lui Mendeleev. Acestea sunt în ordinea descrescătoare a clarke-ului:

O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg.

Este evident că răspândirea unui element în scoarţa îşi spune cuvântul în ceea ce priveşte răspândirea elementelor în diferitele tipuri de ape.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din lista primelor elemente răspândite în scoarță constatăm însă că apar o serie de inadvertențe față de cele afirmate și anume:

- diferențe de răspândire a Na și K în ape;
- lipsa Fe din lista principalelor elemente răspândite în apă.

Vom căuta, ca pe scurt, să explicăm aceste situații

Astfel Na și K sunt două elemente care se caracterizează prin clarke-uri asemănătoare și anume: 2,80% și respectiv 2,5%.

Sărurile ambelor elemente sunt foarte solubile în apă, poate cele de K sunt chiar mai solubile, deci îndeplinesc condițiile pentru a se găsi în ape în concentrații asemănătoare dar în realitate acest lucru nu se întâmplă.

Astfel, în apele mărilor și oceanelor Na este de aproape 270 de ori mai concentrat ca K, iar în apele curgătoare de 3 ori mai concentrat.

Această situație este considerată a se datora faptului că Na^+, cu $r_i = 0,96Å$ este mai puțin reținut de către materialul argilos care se găsește în suspensii în ape, față de K care are $r_i = 1,33Å$.

Este cunoscut faptul că în aceste procese de reținere sunt preferate elementele cu raze ionice mai mari.

Deci, prezența diferită a celor două elemente în ape se datorează blocării diferite a lor în timpul transportului.

În ceea ce privește comportarea Fe, element cu clark ridicat 5%, este prezent la valori de conținut infime în apele mărilor, dar și în apele continentale.

Principalul motiv este în legătură cu rezistența $Fe(OH)_2$ și $Fe(OH)_3$ - hidroxizii care apar în timpul alterării mineralelor cu Fe - funcție de pH.

Este cunoscut că $Fe(OH)_3$ este solubil numai până la pH < 5.

De asemenea, știm că apa bazinelor marine este slab alcalină, deci pH>7, iar apele continentale dulci pH aprox. 7. Din această cauză numai o foarte mică, cantitate de Fe există solubilizată în aceste ape - și anume 1ppm în apele dulci și 0,007ppm în apele mărilor - față de clarke-ul din mare de 5%.

Valoarea pH este evident că influențează major prezența sa în ape apărând diferențe mari și între apele dulci continentale și apele mărilor și oceanelor, în apele dulci fiind de 140 de ori mai concentrat Fe față de apele mărilor - diferența de pH fiind de la aprox. 7 în cele continentale dulci până la aprox. 8 în mări și oceane.

Activitatea biotică reprezintă și ea un factor care influențează prezența elementelor în diferitele bazine de apă.

Astfel, elemente ca Si, Ca, P, N, C implicate în procesele metabolice ale organismelor, vor prezenta concentrații diferite în apele din zonele de suprafață față de cele de adâncime ale bazinelor mărilor și oceanelor, fiind net mai concentrate cu creșterea adâncimii acestora unde activitatea vitală descrește.

Din datele de concentrație a diferitelor elemente în ape, putem constata prezența unora dintre ele la valori de conținut superioare clarke-urilor acestora. Este cazul elementelor Cl, Br, S, B. Datele din tabelul 5 dovedesc îmbogățirea spectaculoasă în apa mărilor și oceanelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 5

Prezenţa de Cl, Br, S, B în apa mărilor

ELEMENTUL	Cl	Br	S	B
Clarke (ppm)	200	3	520	3
Conţinut în mări şi oceane (ppm)	19350	67	1113	4,6
Grad de îmbogăţire	~100	23	2	1,5

Îmbogăţirea apei mărilor şi oceanelor în aceste elemente se pare că este legată de aportul prin erupţiile vulcanice submarine.

În sprijinul acestei afirmaţii se pot aduce o serie de date ce cuprind compoziţia chimică a emanaţiilor vulcanice din diferite zone cunoscute.

Astfel în tabelul 6 este prezentată compoziţia gazelor vulcanului activ Halemaumau-Hawai.

Tabelul 6

Compoziţia chimică medie a gazelor emanate de vulcanul Halemaumau

Constituent	%	
	de volum	de greutate
H_2O	67,68	45,12
CO_2	12,71	20,7
SO_2	7,03	16,67
N_2	7,65	7,93
SO_3	1,86	5,51
S_2	1,04	2,47
CO	0,67	0,69
Cl_2	0,41	0,54
Ar	0,20	0,30
H_2	0,75	0,06
Total	100,00	100,00

Dacă facem abstracţie de principalii componenţi H_2O şi CO_2, şi vom aprecia ponderea relativă a aceloraşi componenţi, vom constata că reprezentarea în procente de greutate va fi următoarea:

$SO_2 + SO_3 + S$ prezintă 74%, iar Cl_2 1,6% din componenţii gazoşi, alţii decât H_2O şi CO_2-deci se realizează un aport substanţial de S.

În fumarolele din regiunea Katamai (Alaska) se întâlnesc în proporţie însemnată H_2S, HCl

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi HF şi anume: 8,3%, 33,5% şi respectiv 8,2% în volume faţă de celelalte gaze (CO_2,O_2,CH_4) altele decât H_2O-vapori.

Exemplele sunt numeroase, astfel Br este prezent în proporţii diferite în gazele vulcanice din diversele regiuni de pe Pământ. În Japonia a fost semnalat în fumarole cu conţinuturi de 0,53-7,90 ppm, şi în Kamciatca 0,2-12,1 ppm.

În ceea ce priveşte borul, este cunoscut faptul că apele din zonele cu activitate vulcanică sunt bogate în acest element. Astfel, Zies a determinat 2,17% B_2O_3 în "Valea celor zece mii de fumuri" din Alaska.

Compoziţia chimică a apei de diferite tipuri este necesar să o privim ca o rezultantă a acţiunii concomitente a acestor mari factori de influenţă cu amendamentul că procesele sunt foarte complexe, iar pentru simplificare este necesar să-i detaliem prin abordarea lor din toate punctele de vedere.

3. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ COMPOZIŢIA CHIMICĂ A APELOR

Compoziţia chimică a apelor din diferitele bazine este necesar să o privim ca un rezultat al acţiunii în timp a unui număr foarte mare de factori, variaţi ca tip în timp şi spaţiu. Pentru a avea o imagine mai clară a multitudinii de procese care au dus la actuala configuraţie a compozitiei chimice a apelor naturale, vom căuta să enumerăm factorii care au acţionat în timpul migraţiei elemenetelor în diferitele procese geologice.

În nevoia de a ordona multitudinea de factori care au influenţat compoziţia chimică a apelor, vom căuta să apelăm la o clasificare a acestora după cum urmează:

- factori fizico-chimici;
- factori fizici;
- factori fizico-geografici;
- factori geologici;
- factori biotici.

În cadrul fiecărui tip de factor vom constata că se pot detaşa o serie de factori cu implicaţii mai mari sau mai mici funcţie de tipul de apă la care ne referim.

3.1. FACTORII FIZICO-CHIMICI

În această categorie de factori luăm în consideraţie totalitatea factorilor care decurg din caracterul elementului chimic şi din comportamentul acestuia în timpul migraţiei sale în soluţii apoase.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.1. PROPRIETĂŢILE CHIMICE ALE ELEMENETELOR

Elementele, funcţie de grupe sau subgrupe din care fac parte în cadrul tabelului periodic se comportă diferit. Este cazul grupei elemenetelor alcaline cu proprietăţi clare şi bine cunoscute: valenţa uniformă (toate formează ioni pozitivi monovalenţi), bazicitate puternică a hidroxizilor, mare solubilitate şi volatilitate, a multora dintre compuşii lor, iar din punct de vedere geochimic sunt elemente preponderent litofile.

Grupa elementelor alcalino-pământoase - o altă grupă de elemente cu comportare coerentă - elemente bivalente, cu un avansat caracter litofil, fără însă a trece cu vederea caracterul lor puternic oxifil şi biofilia accentuată a Ca.

Aceste grupe de elemente prezintă proprietăţi net diferite faţă de grupa elementelor de tranziţie a feridelor, lantanidelor sau a actinidelor.

Din cadrul acestor factori vom detalia faptul că razele ionice ale elementelor influenţează foarte mult comportarea lor în migraţie, cu rol deosebit în *potenţialul ionic* θ al acestora.

$$\theta = \frac{z}{r} = \frac{valenta}{raza\ ionica}$$

Este de reamintit faptul că acest raport este o măsură a afinităţii elementului faţă de molecula de apă.

În tabelul 7 sunt cuprinse o serie de date privind capacitatea de reţinere a moleculelor de apă, de diferiţi cationi şi anioni obişnuiţi în diversele tipuri de ape.

Tabelul 7

Capacitatea de reţinere a moleculelor de apă.

Ioni	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Cl^-	Br^-	I^-
Moleculele de H_2O legate de ioni	13	8	4	4	14	10	8	4	3	2	3

Este evident că anionii sunt mai puţin hidrataţi faţă de cationi.

Cationii cu aceeaşi valenţă sunt capabili să reţină mai multe molecule de apă cu cât sunt cu raza ionică mai mică.

(Na^+ - r_i = 0,96 Å - 8 H_2O, iar K^+ - r_i = 1,33 Å numai 4 H_2O).

Pentru ioni cu rază asemănătoare, ionul cu valenţa mai numeroasă reţine mai multe molecule de H_2O (Na^+ - r_i = 0,96 Å - 8H_2O; Ca^{2+} r_i = 1,99 Å - 10 H_2O).

În fig. 11 este reprezentată diagrama din care se poate deduce relaţia dintre valenţa şi raza ionică a elementelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

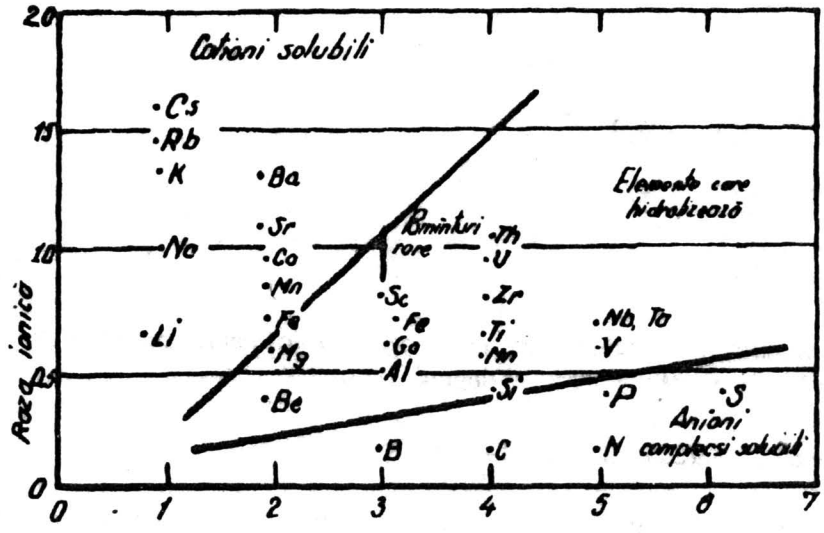


Fig.11. Relaţia raza ionică şi valenţa pentru principalele elemente ale tabelului periodic.

Din diagramă este evident că elementele pot fi grupate în trei categorii în conformitate cu cele trei câmpuri separate prin trasarea celor două drepte din desen şi anume:

- Elemente cu potenţial ionic mic $\theta \leq 2,6$

Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+
0,61	0,67	0,71	1,01	1,3
Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}
1,4	1,6	1,9	2,44	2,40
Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	
2,20	2,59	2,56	2,53	

Aceasta categorie de elemente se caracterizează prin aceea că formează cationi solubili care au capacitatea de a migra uşor şi larg (elemente alcaline şi alcalino - pământoase).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Elemente cu potenţial ionic mediu $2,6 \leq \theta \leq 6,5$

V^{3+}	Mn^{3+}	Sc^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
2,8	3,3	3,6	3,9	4,5
Zn^{4+}	Al^{3+}	Be^{3+}	Ti^{4+}	
5,1	5,3	5,9	6,25	

Aceste elemente se caracterizează prin aceea că formează cu uşurinţă hidroxizi care precipită, migraţia lor fiind astfel limitată, ei depunându-se.

- Elemente cu potential ionic mare $\theta > 6,5$

În această categorie sunt cuprinse acele elemente care au tendinţe de a forma ioni complecşi şi în acest mod prezintă o mare capacitate de migrare. Lista lor este mare:

Mo^{4+}	Si^{4+}	B^{3+}	P^{5+}	S^{6+}	C^{4+}	N^{5+}
9,7	10,0	15,0	15,0	20,0	25,0	38

Sunt bine cunoscuţi ionii complecşi: $[SiO_4]^{4-}$, $[BO_3]^{3-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[CO_3]^{2-}$, $[NO_3]^-$.

Mobilitatea principalilor cationi monovalenti şi bivalenţi cu $\theta < 2,6$ scade în sensul creşterii valorii lui θ la fel şi pentru principalii anioni în conformitate cu lista de mai jos.

$$K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

$$NO^{3-} > Cl^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$$

Având în vedere principalele săruri la care dau naştere, putem aprecia că aceşti cationi sub formă de nitraţi şi cloruri vor migra mai rapid şi mai puternic decât sub formă de sulfaţi sau carbonaţi.

Elementele cu potenţial ionic mic constituie grupa cationilor solubili care migrează larg (elemente alcaline şi alcalino-pământoase). Elementele cu potenţial ionic mediu precipită uşor prin hidroliză mai ales ca hidroxizi. Din această grupa fac parte ioni care migrează impreună şi se găsesc în aceleaşi formaţiuni deşi au proprietăţi chimice diferite. De exemplu, în bauxite se găseşte Ga, Ti, Zr, toate elemente cu potenţiale ionice asemănătoare.

Dacă urmărim incadrarea Fe^{2+} cu $\theta = 2,53$ şi a Fe^{3+} cu $\theta = 4,5$ se explică solubilitatea (mobilitatea) Fe^{2+} şi imobilitatea (tendinţa de a hidroliza a Fe^{3+}). La fel este şi comportarea Mn^{2+} - $\theta = 2,5$ şi Mn^{4+} - $\theta = 6,7$.

În concluzie, potenţiale foarte mici şi foarte mari determină o activare a migraţiei elementelor, în timp ce potenţialele ionice medii incetinesc procesul de solubilizare - de migrare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.2. POTENŢIALUL REDOX ŞI pH-ul SOLUŢIILOR

Elementele chimice se pot găsi la valenţe diferite. Elementul şi ionii săi la diferite trepte de valenţă au volume atomice -ionice diferite, solubilităţi şi în general proprietăţi fizico-chimice diferite, ceea ce va determina şi o comportare geochimică particulară.

Procesele de oxidare şi reducere (redox) pot fi privite ca reacţii în care are loc transfer de oxigen, ca de exemplu :

$$3Fe_2O_3 = 2\ Fe_3O_4 + 1/2\ O_2$$

$$2Fe^{3+} + H_2O = 2Fe^{2+} + 1/2\ O_2 + 2H^+$$

sau ca procese în care are loc un transfer de electroni

$$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Fe_3O_4 + H_2O$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

Privite în acest fel,oxidarea reprezintă pierdere de electroni, iar reducerea câştig de electroni, cele două procese fiind conjugate:

$$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$$

Reacţiile de mai sus nu reprezintă nişte reacţii chimice exprimate complet, pentru că este necesar să se cunoască reacţia din care provin electronii liberi din apă. Astfel, de exemplu este interesant de discutat reacţia de reducere a Fe^{3+} într-un mediu cu materie organică (reprezentată de C):

$$4Fe^{3+} + (C) + 2H_2O = 4Fe^{2+} + CO_2 + 4H^+$$

Aceasta reacţie poate fi scrisă şi astfel

$$4Fe^{3+} + 4e^- = 4Fe^{2+}$$

$$(C) + 2H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Pierderea şi respectiv câştigul de electroni se realizează cu un consum de energie, în conformitate cu poziţia fiecărui electron al fiecărui element şi influenţat şi de o serie de factori externi cum ar fi temperatura, pH-ul, concentraţia etc.

O masură cantitativă a energiei necesare proceselor de oxido-reducere este "potenţialul redox" sau "potenţialul de oxido-reducere". Acestea se masoară în volţi şi se determină utilizându-se un electrod standard şi un electrod din elementul (M) căruia îi măsurăm potenţialul de oxido-reducere, cufundat într-o soluţie care conţine ionii săi M+.

S-a stabilit ca electrod standard, electrodul normal de hidrogen, iar potenţialul necesar extragerii unicului său electron convenţional este considerat a fi de 0,00 V.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

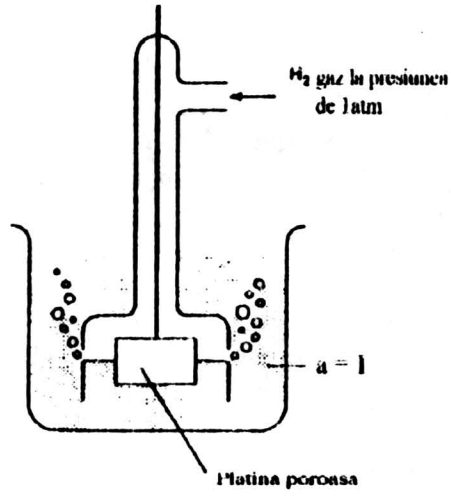


Fig. 12. Electrodul standard de hidrogen

Electrodul normal de hidrogen (fig.12) este compus dintr-o placă de platină, acoperită prin depunere electrolitică cu platină spongioasă,cufundată într-o soluţie care conţine ioni de H+ (acid diluat cu o concentraţie corespunzătoare activităţii = 1), prin care trece un curent slab de hidrogen pur (presiune =1atm), care vine în contact permanent cu platina. Atomii de H sunt reţinuţi de platina spongioasă şi eliberaţi apoi în soluţie ca H+ (cationi). Temperatura trebuie să fie de 298,16°K.

În cazul în care măsurăm potenţialul redox pentru reacţia:

$$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$$

La echilibru:

$$K_{eq} = \frac{a_{Fe2+}}{a_{Fe3+} * a_{e-}}$$

$$a_{e^-} = K_{eq} * \frac{a_{Fe\ 2+}}{a_{Fe\ 3+}}$$

"Activitatea electronului" a_{e^-} în soluţie este de fapt tendinţa de trecere a electronului în soluţie. Deci activitatea electronului de fapt nu corespunde unei concentraţii, ci tendinţei sistemului de a furniza electronii pentru un acceptor (electrod sau sistem chimic).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$a_{e^-} = p_e$; $- p_e = - \log a_{e^-}$ analog cu $pH = - \log a_{H^+}$

Dacă se măsoară diferența dintre potențialul standard al electrodului de hidrogen (E^0) și potențialul unui metal oarecare, se obține potențialul normal Eh. Intre cei doi parametrii s-a putut stabili o relație cantitativă:

$$Eh = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K ,$$

Eh = potențial redox (volți)
E° = potențial standard (volți)
R = constanta gazelor = 1987 x 10-3 Kcal/grad mol
F = nr. lui Faraday = 96484 coulombi
n = nr. electronilor schimbați în procesul redox
K = constanta de echilibru

Pentru:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$E_h = E^{\circ} + \frac{2{,}303RT}{nF} \log \frac{a_{Fe3+}}{a_{Fe2+}} la 25C$$

Înlocuindu-se constantele și știind că 2,303 asigură conversia ln în log obținem:

$$E_h = E^{\circ} + 0{,}5 \log \left(\frac{a_{Fe3+}}{a_{Fe2+}} \right)$$

Pentru orice tip de reacție la 25°C se poate scrie relația.

$$E_h = E^{\circ} + \frac{0{,}059}{n} \log \left(\frac{\text{Activitate a ionului oxidat}}{\text{Activitate a ionului redus}} \right)$$

De menționat că:

$$p_e = \frac{F}{2{,}303\,RT} Eh$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De aici se poate scrie că la 25°C ,
pe = 16,9 Eh iar Eh = 0,059 pe (Fig.13)

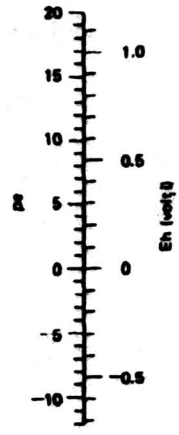


Fig.13. Scara de comparaţie pentru pe şi Eh la 25°C

Dacă se ordonează elementele în ordinea crescătoare a potenţialelor normale se obţine o serie a cărei interpretare este deosebit de importantă în hidrogeochimie (tabelul 8).

Sistemele cu potenţial redox mai ridicat le pot oxida pe cele cu potenţial redox mai scăzut. De exemplu, Fe^{3+} poate oxida S^{2-} la SO_4^{2-}, Co^{3+} oxidează Fe^{2+} etc. în ceea ce privesc procesele de reducere, ionul redus al unui cuplu situat mai jos în tabelul nr.8 poate reduce ionul oxidat al unui cuplu situat mai sus - Fe^{2+} poate reduce Mn^{3+}, H^2 reduce Fe^{3+}, iar $Mn(OH)_2$ reduce H^+, adică eliberează H_2 din apă.

În ceea ce privesc reacţiile în mediu apos, ele sunt limitate de potenţialele redox ale următoarelor reacţii:

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad E^\circ = 1{,}23V$$

$$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \quad E^\circ = 0{,}00V$$

Orice cuplu cu potenţial redox mai mare de 1,23V descompune apa cu eliberare de oxigen, iar formele reduse ale oricărui cuplu cu potenţial redox mai mic de 0,00V (deci negativ) descompune apa cu eliberare de hidrogen.

Potenţialele redox fluctuează funcţie de o serie de factori pentru acelaşi cuplu - şi anume variază cu concentraţia - datele din tabelul 7 sunt valabile pentru o activitate a = 1; de asemenea se modifică cu temperatura (dar nu spectaculos) şi sunt importante schimbările funcţie de pH.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Potenţialele de oxido-reducere a unor reacţii (pH = 0)

REACŢIA	Potenţial redox (volţi)
$Co^{2+} = Co^{3+} + e^-$	1,84
$Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$	1,75
$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^-$	1,51
$Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	1,46
$Cr^{3+} = Cr^{6+} + 3e^-$	1,30
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	1,23
$NH^{4+} + 3H_2O = NO^{3-} + 10H^+ + 8e^-$	0,84
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	0,77
$Ni(OH)_2 + 2OH^- = NiO_2 + 2H_2O + 2e^-$	0,49
$U^{4+} = U^{6+} + 2e^-$	0,41
$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$	0,40
$PbO + 2OH^- = PbO_2 + H_2O + 2e^-$	0,25
$Co(OH)_2 + OH^- = Co(OH)_3 + e^-$	0,20
$S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$	0,14
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0,00
$NH_3 + 9OH = NO^{3-} + 6H_2O + 8e^-$	-0,12
$Mn(OH)_2 + OH^- = Mn(OH)_3 + e^-$	-0,40
$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e^-$	-0,56

Variaţiile funcţie de pH sunt mari şi de obicei se constată o scădere a Eh cu creşterea pH-ului. Deci, oxidarea elementelor se face mai uşor în mediu neutru şi mai ales alcalin. Sunt concludente datele pentru reacţiile de mai jos la pH = 14.

$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $E^0 = 0,38$ V

$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ $E^0 = -0,88$ V

Cunoscând cu precizie potenţialul redox al unui sistem şi datele legate de pH, concentraţie, temperatură, putem să ştim la ce valenţe se pot găsi diferitele elemente.

De exemplu, Garrels şi Christ (1965) au întocmit o serie de scheme cu privire la asociaţiile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de minerale şi a domeniilor de existenţă funcţie de pH şi Eh cu evidenţierea limitelor de stabilitate a sulfurilor şi sulfaţilor, a oxizilor şi carbonaţilor, cu indicarea potenţialelor redox până la care rezistă materia organică şi altele.

Mai mult, pentru elementul Fe, care prezintă cei doi ioni Fe^{2+} şi Fe^{3+} cu implicaţii serioase în sistemul de migraţie natural s-a intocmit un tabel de coexistentă cu celelalte elemente cu mai multe valenţe (tabelul 9).

Tabelul 9

Coexistenţa elementelor la diverse valenţe cu Fe^{2+} şi Fe^{3+}

IONUL FIER	IONI CARE POT COEXISTA	IONI CARE NU POT COEXISTA
Fe^{2+}	Ti ($^{3+}$,$^{4+}$), V ($^{3+}$,$^{4+}$), Cr^{3+}, Mo^{5+}, Mo^{6+},Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, W^{6+}, Pb^{2+}	V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{4+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Pb^{4+}, NO^{3-}
Fe^{3+}	Ti^{4+}, V^{4+}, V^{5+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, Mo^{5+}, Mo^{6+},Mn^{2+}, Mn^{4+}, Co^{+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Ni^{3+}, Pb^{2+}, Pb^{4+}, NO^{3-}	Ti^{3+}, V^{3+}, U^{4+}

Pentru elementele care au capacitatea de a forma ioni covalenţi mai numeroşi, valoarea Eh este deosebit de impotantă. Este evident faptul că la un potenţial redox mai scăzut este stabil ionul S^{2-}, iar la un potenţial redox mai ridicat, intâlnim ionul $[S^{6+}O_2]^{2-}$.

Acest proces este intâlnit în bazinele marine obişnuit, astfel în zonele de suprafaţă unde potenţialul redox este ridicat, prezenţa sulfaţilor este în cantitate mare (tabelul 3) pe măsură ce creşte adâncimea bazinului şi se ajunge în zona de emanaţii de H_2S, obişnuit legate de activitatea biotică, va avea loc un poces de reducere a sulfaţilor la sulfuri.

Scăderea potenţialului redox poate fi în legătură şi cu prezenţa în proporţii ridicate a materiei organice. Datele din tabelul 10 vin în sprijinul celor afirmate. Exemplul este în legatură cu prezenţa în ape a Cu într-o zonă în care este o mineralizaţie cupriferă.

Tabelul 10

Conţinuturi de Cu în ape

Distanţe (m) de la mineralizaţii	Cu în apa izvoarelor (mg/l) M.O.- f. puţină	Cu în apa de mlaştină (mg/l) M.O.- f. multă
200	0,06	0,14
200-500	0,07	0,11
500-1000	0,05	0,12
1000-1500	0,04	0,12
1500-2000	0,03	0,06

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În exemplul de mai sus este evident că potenţialul redox scăzut favorizează reţinerea Cu de către apele mlăştinoase. De asemenea scăderea conţinuturilor de Cu în ape, este în strânsă corelaţie cu distanţa faţă de sursă, iar la aceeaşi distanţă de sursă, apele de mlaştină (M.O. multă - potenţial redox scăzut) reţin cantităţi duble sau chiar mai mari de Cu faţă de apele de izvor.

pH-ul soluţiilor apoase joacă de asemenea un rol deosebit pentru că influenţează stabilitatea în soluţie a diferiţilor compuşi ai elementelor.

Este semnificativ exemplul pentru hidroxizi, din care foarte elocventă este comportarea $Fe(OH)_2$ şi $Fe(OH)_3$. Astfel, $Fe(OH)_2$ este solubil în apă la pH - 1-5; iar $Fe(OH)_3$ este solubil la pH - 1-3. Această comportare a hidroxizilor de fier face ca Fe^{2+} să migreze mai puternic, mai uşor şi mai complex, ca Fe^{3+}, deşi ri Fe^{2+} > ri Fe^{3+}. Solubilitatea hidroxizilor de fier este influenţată de pH în conformitate cu datele din tabelul 11. pH-ul influenţează comportarea elementelor în soluţie în corelaţie inversă cu Eh-ul acestora. Este important să avem permanent în vedere că pH-ul apelor dulci este aproape de neutru iar al apei de mare slab alcalin.

Tabelul 11

Solubilitatea hidroxizilor de Fe

pH	Solubilitate(mg/m^3)
8,5	3 x 10-8
8,0	4 x 10-7
7,0	4 x 10-6
6,0	5 x 10-3

Această comportare a hidroxizilor de fier justifică concentraţia mică a fierului în apele dulci, în mări şi oceane (Tabelul 2).

De o deosebită inportanţă sunt diagramele de stabilitate pe care le-au realizat Garrels şi Christ (1965) pentru diferitele sisteme de elemente şi compuşi din apele naturale, funcţie de pH, Eh şi pe.

În cele ce urmează, pentru exemplificare vom detalia o serie de asemenea diagrame pentru sistemele cele mai obişnuite în apele naturale.

Sistemul Fe - O - H_2O. Pentru construirea diagramelor pe - pH şi Eh - pH la 25°C şi presiunea totala de 1 atm. (condiţiile obişnuite apelor de suprafaţă). Autorii au considerat următoarele specii de elemente şi compuşi :

O_2(gaz), H_2(gaz), H_2O(lichid), Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe_2O_3, Fe_3O_4

Pentru început este necesar să se realizeze diagrama de comportare a apei în situaţia când aceasta prezintă concentraţii mai mari sau mai mici de H_2 şi O_2 dizolvate (fig.14).

Din această diagramă se observă că limitele de stabilitate ale apei indiferent de fugacitatea O_2 sau a H_2, sunt funcţie de pH şi descresc cu creşterea pH-ului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

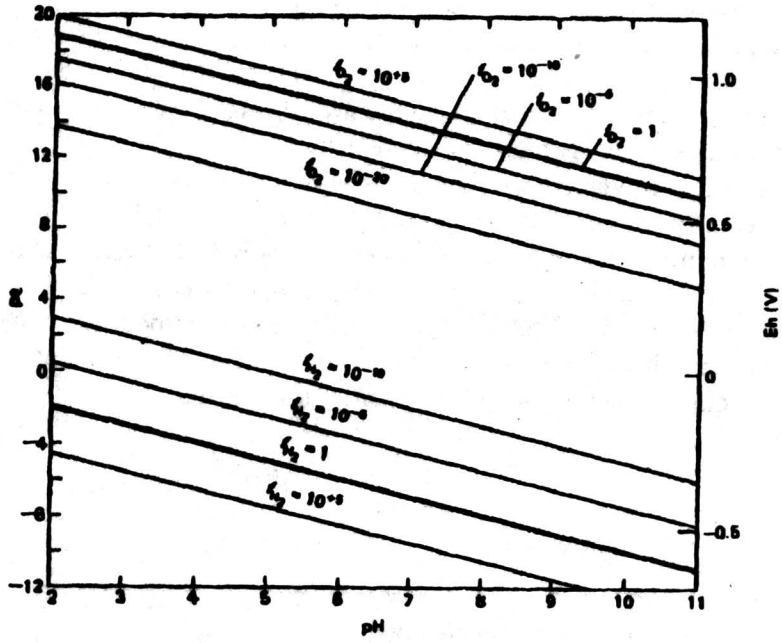


Fig.14. Diagrama pe - pH, Eh - pH pentru H_2O cu fugacităţi diferite pentru O_2 şi H_2, la 25°C.

În studiul comportării diferitelor soluţii apoase, vom utiliza ca domeniu de lucru, cel pentru care fugacitatea oxigenului $f_{O2} = 1$, iar fugacitatea hidrogenului $f_{H2} = 1$.

În fig.15 sunt cuprinse domeniile de existenţă a diferitelor specii de elemente sau compuşi ale sistemului Fe - O - H_2O, funcţie de potenţialul redox şi pH-ul mediului.

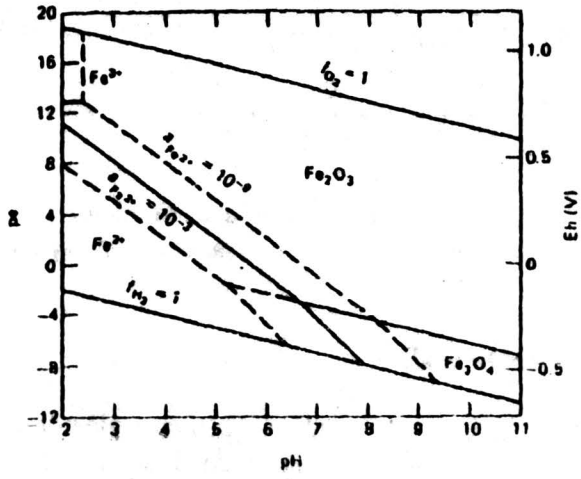


Fig.15. Diagrama pe - pH; Eh - pH pentru sistemul Fe - O - H_2O la 25°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În această diagramă sunt ilustrate diferitele efecte pe care le suportă componenţii sistemului în cazul în care variază conţinutul în ionii de Fe^{2+}. Conţinuturile de Fe^{2+} sunt date de valoarea activităţii acestuia: $aFe^{2+} = 10^{-3}$, 10^{-6}, 10^{-9}. Autorii consideră ca fiind cea mai aproape de realitate ca limită ce se poate trasa între "solubilitatea şi insolubilitatea" unui component al sistemului, valoarea activitatii a = 10^{-6}.

Din diagrama sistemului Fe - O - H_2O este evident că, de exemplu, asociaţia $Fe_2O_3 + Fe^{2+}$, poate apare numai la pH <2 pentru activitatea Fe^{2+} de 10^{-6}.

Din această diagramă mai este evident faptul că Fe^{3+} este solubil în special la pH-uri foarte mici, în condiţii oxidante, rar întalnite în natură - specifice numai apelor drenate din nivele de sulfuri. La pH alcalin, fierul este insolubil la orice valoare a potenţialului redox. În apropiere de pH neutru spre acid Fe este insolubil în condiţii oxidante şi solubil ca Fe^{2+} în condiţii reducătoare.

Pentru o înţelegere mai corectă a realităţii se impune să urmărim care este comportarea unor sisteme puţin mai complicate, faţă de cele discutate şi anume, cele la care intervine prezenţa CO_2 la diferite concentraţii sau/şi a sulfului.

Sistemul Fe - O - H_2O - CO_2 - Diagramele de stabilitate pe - pH şi pH - Eh, prezintă aluri diferite funcţie de modul în care este prezent CO_2 (liber sau legat) şi de specia minerală de care este legat Fe^{3+}, la o aceeaşi activitate a Fe^{2+} - a Fe^{3+} = 10^{-6}.

Astfel, în fig.16 sunt cuprinse câmpurile de stabilitate pentru situaţia în care hematitul este compusul care conţine ionul Fe^{3+}, iar presiunea parţială a CO_2 este unitară - $P_{CO_2} = 1$.

Limitele dintre câmpuri sunt calculate dupa reacţiile :

$Fe_2O_3 - Fe^{2+}$: $Fe_2O_3 + 2e^- + 6H^+ = 2Fe^{2+} + 3H_2O$

$Fe_3O_4 - Fe^{2+}$: $Fe_3O_4 + 2e^- + 8H^+ = 3Fe^{2+} + 4H_2O$

$Fe^{2+} - FeCO_3$: $FeCO_3 + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O + CO_2$

$FeCO_3 - Fe_3O_4$: $Fe_3O_4 + 2e^- + 2H^+ + 3CO_2 = 3FeCO_3 + H_2O$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

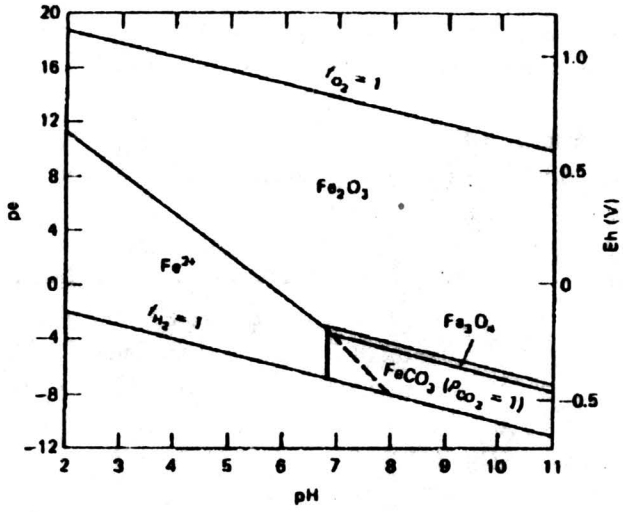


Fig.16. Diagrama Eh - pH a sistemului Fe-O-H_2O-CO_2 la 25°C, Fe^{3+} în hematit şi P_{CO_2}=1, $aFe^{3+} = 10^{-6}$.

Din această diagramă se observă că pentru o presiune parţială a CO_2 de P_{CO_2}=1, limita Fe^{2+} $FeCO_3$ este la pH=6,83, iar daca $P_{CO_2} = 10^{-3}$ s-a determinat că limita este la pH=8,23 (linia punctată în diagramă).

Media comportării Fe_3O_4-$FeCO_3$ pentru o fugacitate a hidrogenului P_{H_2}=1 ne explică instabilitatea sideritului în asociere cu magnetitul şi apa.

În diagrama din figura 17 sunt delimitate câmpurile de existenţă ale diferitelor specii de compuşi şi ioni în acelaşi sistem Fe-O-H_2O-CO_2, dar Fe^{2+} este legat de $FeOH_2$ amorf, ignorându-se magnetitul. Pentru această diagramă trebuie să completăm seria de reacţii luate în consideraţie la diagrama anterioară cu:

$$Fe(OH)_3 + e^- + H^+ + CO_2 = Fe(CO_3)_2 + 2H_2O$$

Fe^{2+} - $FeCO_3$ şi Fe^{2+} - $Fe(OH)_2$ se intersectează pentru ambele valori ale lui P_{CO_2}. Este de notat că stabilitatea câmpului de $Fe(OH)_2$ este eliminată de câmpul $FeCO_3$. $Fe(OH)_2$ este stabil doar la valori ale lui P_{CO_2} foarte scăzute. Stabilitatea mineralelor carbonatice creşte cu cât P_{CO_2} creşte. Toate acestea le discutăm în domeniul de pH ce depaşeşte 6,83, iar potenţialele redox sunt scăzute.

În sistemele la care intervine prezenţa sulfului, pentru a putea înţelege comportarea lor este necesar să vedem care sunt câmpurile de stabilitate ale principalilor ioni care se formează funcţie de variaţiile de pH şi Eh.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

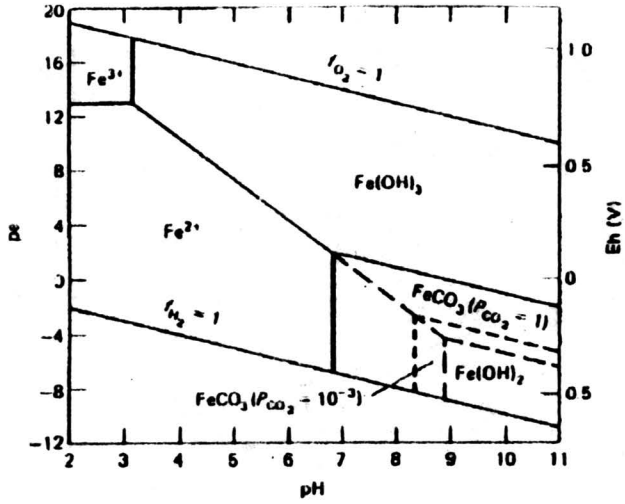


Fig.17. Diagrama Eh - pH pentru sistemul Fe-O-H_2O-CO_2 la 25°C. Fe-Fe(OH)$_2$ amorf (Fe_3O_4 ignorat) şi P_{CO2} =10^{-3}. Limita solid-soluţie sub $aFe^{2+} = 10^{-6}$.

Elementul sulf, are capacitatea să formeze diferite specii de ioni în funcţie de valoarea pe-pH, pentru o anumită activitate a acestuia.Este de menţionat că se discută la o anumită valoare a acestei activităţi definită în modul următor:

$$\Sigma S = (aSO_4^{2-} + aHSO_4^{-} + aH_2S + aHS^{-} + aS^{-})$$

Pentru o valoare a $\Sigma S=10^{-2}$ situaţia este aceea determinată de diagrama din figura 18.

Este evident faptul că ionii de HSO_4^{-} şi S^{2-} nu sunt ionii predominanţi la valorile obişnuite ale pH-ului. De asemenea se observă că la pH-ul aproape de neutru, la potenţiale redox scăzute se poate întâlni ionul HS^{-} sau este prezent H_2S, iar ionul SO_4^{2-} este un ion cu un câmp foarte larg de stabilitate, indiferent de pH la potenţiale redox ridicate. Este de menţionat faptul că este posibilă apariţia sulfului solid la pH-uri acide într-un interval foarte redus de potenţiai redox.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

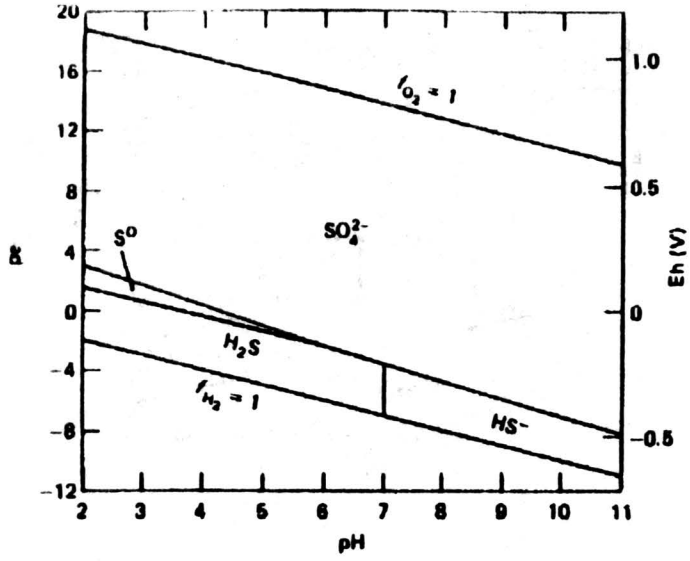


Fig. 18. Diagrama de stabilitate pentru ionii sulfului şi sulf solid funcţie de pe şi pH ($\Sigma S = 10^{-2}$).

Cunoscând datele de mai sus putem să analizăm cu mai multă uşurinţă sistemele:

Fe - O - H_2O - S şi Fe - O - H_2O - S - CO_2

În prima situaţie (fig. 19) este evident faptul că oxizii de fier se dovedesc a fi compuşii cu domeniu larg de dezvoltare la Eh-uri ridicate şi preferă pH-uri mai ridicate. Dintre hematit şi magnetit, hematitul, oxidul purtător numai de Fe^{3+} este stabil într-un domeniu foarte larg de variaţie a valorilor atât pentru Eh cât şi pentru pH, în timp ce magnetitul Fe_3O_4 este favorizat să apară într-un domeniu foarte strict al celor doi parametri Eh scăzut şi pH alcalin mai mare de 9.

În ceea ce priveşte apariţia sulfurilor de fier, acestea preferă potenţialele redox scăzute. Pirita este stabilă într-un domeniu larg de variaţie a pH-ului, în timp ce pirotina în domeniul de stabilitate a apei poate să apară numai la valori de pH mai mare de 12 - neobişnuite domeniilor naturale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

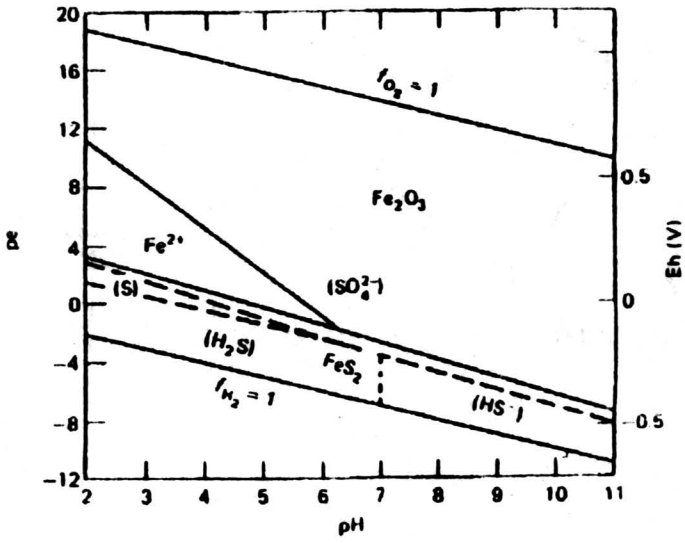


Fig.19. Diagama de stabilitate a sistemului Fe - O - H_2O - S, la 25°C şi $\Sigma S = 10^{-6}$ (dupa Garrels şi Christ , 1965)

Pentru sistemul Fe - O - H_2O - S - CO_2 (fig.20) constatăm că se menţine aproape la aceeaşi întindere domeniul de stabilitate al hematitului Fe_2O_3, se largeşte domeniul de stabilitate al magnetitului (Fe_3O_4 - trecând şi la valori ale pH - ului mai apropiate de cele din natură - până la pH 8.

Pirita işi micşorează domeniul de stabilitate, formându-se la potenţialul redox scăzut, dar la pH-uri ce variază între 4 şi 9, pirotina şi sulful solid nu mai gasesc condiţii să se formeze, în schimb este posibilă apariţia sideritei $FeCO_3$, toate aceste schimbări apar datorită prezenţei CO_2 care aduce şi un surplus de O în cadrul sistemului.

În final, considerăm necesar să arătăm că aceste diagrame ne dau date despre relaţiile de echilibru care se stabilesc între diferiţii componenţi. Echilibrul complet în care se află apele naturale într-un anumit sistem de condiţii redox este foarte greu de determinat. Aceste diagrame de echilibru ne dau o serie de informaţii cu caracter semicantitativ şi din această cauză este necesar să cunoaştem limitele lor în interpretare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

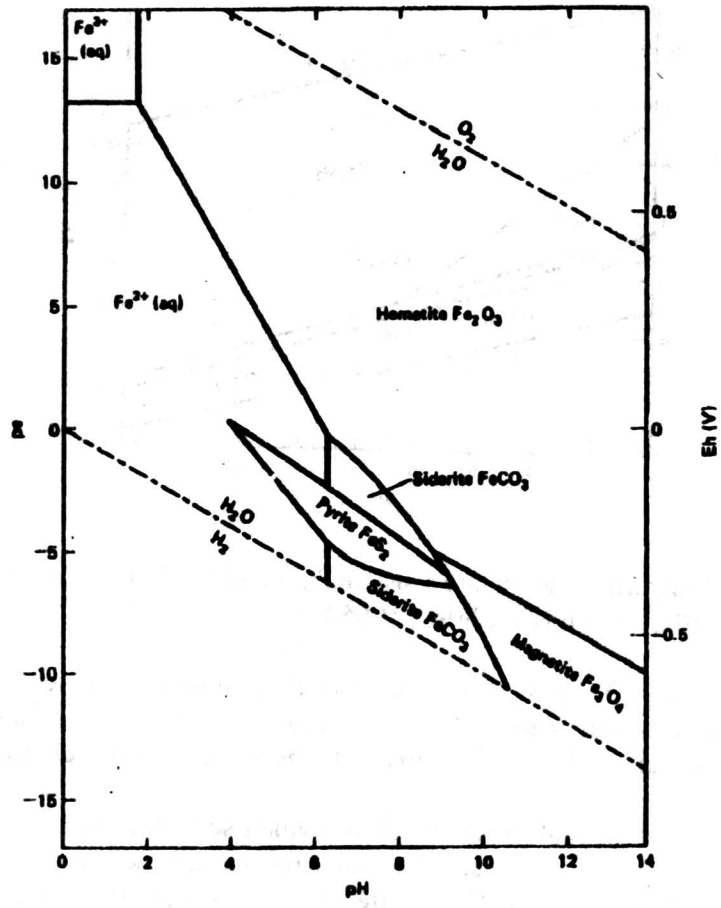


Fig. 20. Diagrama de stabilitate a sistemului Fe - O - H_2O - S -CO_2 la 25°C $\Sigma S = 10^{-6}$, ΣCO_2 = 10°C??? (după Garrels şi Christ, 1965)

3.1.3. SOLUBILITATEA COMPUŞILOR

Multa vreme s-a considerat că elementele se găsesc în concentraţii mai mari în diferite tipuri de ape datorită solubilităţii lor variate în stare elementară. Din aceasta cauză Polinov (1951), în conformitate cu datele din tabelul 12 a realizat o clasificare a elementelor destul de simplă. Acest tip de clasificare nu ia în considerare faptul că, atunci când se discută compoziţia chimică a apelor naturale ne interesează comportarea diferiţilor compuşi minerali în contact cu apa ca solvent. Din aceasta cauză, prezintă interes modul de solubilizare a compuşilor chimici în apă şi pentru aceasta apelăm la clasificari mai complexe, ca aceea cuprinsă în tabelul 13

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 12

GRADUL DE SOLUBILITATE	ELEMENTUL
FOARTE SOLUBIL	Cl, Br, I
SOLUBIL	Na, K, Ca, Mg
MODERAT SOLUBIL	P, Mn, SiO_2 (silicaţi)
GREU SOLUBIL	Fe, Al, Ti
PRACTIC INSOLUBIL	SiO_2 (cuarţ)

Tabelul 13

Solubilitatea principalilor compusi minerali

GRADUL DE SOLUBILITATE	ANIONUL COMPUSULUI	CATIONUL COMPUSULUI
FOARTE UŞOR SOLUBILI	Halogenuri,sulfaţi,boraţi,silicaţi,molibdaţi, vanadaţi,fosfaţi	K^+,Na^+,Rb^+,Cs^+
UŞOR SOLUBILI	Halogenuri,sulfaţi,bicarbonaţi	Ca^{2+},Mg^{2+},Ni^{2+}
"	Halogenuri,sulfaţi	Zn^{2+},Co^{2+},Fe^{2+},Mn^{2+}, Cu^{2+}
"	Sulfaţi	Ag^+
MODERAT SOLUBILI	Carbonaţi	Ba^{2+},Sr^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+
"	Sulfaţi	Sr^{2+}
GREU SOLUBILI sau INSOLUBILI	Carbonaţi şi carbonaţi bazici	Pb^{2+}, Cu^{2+}
"	Silicaţi	Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}
"	Sulfaţi	Ba^{2+}, Pb^{2+}
"	Cloruri	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}
PRACTIC INSOLUBILI	Alumino-silicaţi	Na^+, K^+, Ca^+
"	Sulfuri şi arseniuri	Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Bi^{3+}, Mo^{4+}, Ni^{2+}, Co^{2+}
"	Hidroxizi, oxizi, silicaţi, alumino-silicaţi	Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Complexitatea acestui tabel ne arată modul în care este necesar să privim solubilitatea diferiţilor compuşi şi prin prisma acestuia şi actuala compoziţie chimică a diferitelor tipuri de apă. Mai mult, considerăm necesar să urmărim solubilitatea diferiţilor compuşi ai Na, Mg, Ca săruri cu Cl, SO_4 şi CO_2 (tabelul 14).

Tabelul 14

Solubilitatea sărurilor în apă distilată la 18°C

SAREA	g/l
NaCl	358,6
$MgCl_2$	558,1
$CaCl_2$	731,9
Na_2SO_4	168,3
$MgSO_4$	354,3
$CaSO_4$	2,01
Na_2CO_3	193,9
$MgCO_3$	0,022
$CaCO_3$	0,013

Comparând solubilitatea acestor săruri este evident că pentru toate elementele clorurile sunt cele mai solubile, urmate de sulfaţi, şi în final de carbonaţi. De asemenea, mai observăm că toate sărurile de Na cuprinse în tabel sunt foarte solubile, pentru Mg numai clorura şi sulfatul, iar pentru Ca numai clorura.

Solubilitatea compuşilor nu este o constantă a acestora, ea este influenţată de o serie de factori. Unul dintre aceştia, deosebit de important este temperatura la care se realizează procesul. Creşterea temperaturii, pentru un număr mare de compuşi, face să mărească solubilitatea acestora în apă, dar această comportare nu poate fi absolutizată. Datele din tabelul 15 ne arată că pentru NaCl cu creşterea temperaturii creşte şi solubilitatea acesteia. În ceea ce priveşte Na_2CO_3 creşte solubilitatea până la 40°C, pentru ca apoi cu creşterea temperaturii să se înregistreze o scădere a solubilităţii, proces similar şi pentru Na_2SO_4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Solubilitatea (g/100 g apă) funcţie de temperatură

SAREA	0° C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
NaCl	35,6	35,7	35,8	36,1	36,4	36,7	37,1
Na_2CO_3	7,0	12,5	21,5	40,8	50,0	Ndt	46,6
Na_2SO_4	5,0	9,0	19,2	41,0	48,0	46,8	45,3

Este evident faptul ca nici pentru NaCl, la care solubilitatea creşte permanent cu creşterea temperaturii, aceasta nu se realizează liniar.

Este cunoscută creşterea liniară a solubilităţii SiO_2 în apă în intervalul de temperatură 0-200°C ca fiind de 4mg/l/grad, iar la 200°C - 800mg/l. În acest interval de liniaritate se pot face aprecieri geotermometrice.

3.1.3. SOLUBILITATEA COMPUŞILOR

Solubilitatea diferiţilor compuşi în apă este influenţată, uneori substanţial, de prezenţa altor compuşi în soluţia respectivă.

Fiind cunoscut faptul că în apele naturale nu lucrăm cu soluţii de apă distilată, acest fapt este deosebit de important şi este necesar să fie cunoscut şi luat în consideraţie.

Solubilitatea carbonaţilor în apă este influenţată de prezenta CO_2 în soluţie. Astfel, dacă urmărim solubilitatea $MgCO_3$ în soluţii apoase saturate CO_2 vom constata că la o temperatură de 13°C se solubilizează cu 28,4 g/l, iar la o temperatură de 100°C scad la 0 g/l. Este necesar să comparăm aceste date cu cele din tabelul 11.

Deasemenea, este necesar să arătăm că apele saturate în CO_2 se însărăcesc în carbonaţi cu creşterea temperaturii acestora.

Prezenţa în apă a NaCl influenţează semnificativ solubilitatea CuSO4. Astfel, dacă într-o soluţie avem NaCl de ordinul a 130 g/l - $CuSO_4$ se solubilizează până la 7,48 g/l; dacă soluţia conţine 293 g/l NaCl ea poate să solubilizeze numai 5,19 g/l $CuSO_4$.

Este demn de remarcat faptul că solubilitatea clorurilor de Cs, Rb, Sr, Ba creşte când nu mai lucrăm cu soluţii adevărate şi intrăm în domeniul soluţiilor coloidale (10Å - 1000Å). Exemplele sunt foarte numeroase şi din toate categoriile de compuşi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.4. DIFUZIA

Prin difuzie se înţelege migraţia compuşilor chimici ca rezultat al gradienţilor lor diferiţi de concentraţie, sau într-o exprimare mai adecvată, al potenţialelor lor chimice diferite. Facem această caracterizare pentru a nu confunda procesul de difuzie cu cel de advecţie, care este un transport ce se realizează print-o mişcare fizică a compusului în mediul în care acesta există. Difuzia este caracterizată matematic prin cele doua legi ale lui Fick şi anume:

prima lege:

$$J = -D\,gradC$$

sau unidimensional:

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$

legea a doua:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -divJ = div(DgradC)$$

sau unidimensional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

În aceste formule semnificaţiile sunt următoarele: J = fluxul de material, care reprezintă masa de material care traversează unitatea de suprafaţă în unitatea de timp; C este concentraţia, masa în unitatea de volum a compusului sau elementului care difuzează; D este coeficientul de difuzie; x este distanţa liniară pe care se realizează difuzia; t este timpul, iar ***grad şi*** **div** sunt vectori operaţionali care simplifică drumul parcurs în difuzie, generalizând unidimensional un proces care se realizează tridimensional. Semnul " - " în prima lege a lui Fick se datorează faptului că fluxul de deplasare al componentului este în opoziţie cu direcţia gradientului său de concentrare.

Prima lege a lui Fick este aplicabilă sistemelor care tind să se dezvolte într-un regim constant, la care concentraţia nu se modifică cu timpul iar cea de a doua lege este utilizată în cazul în care procesul se desfaşoară în condiţiile unui regim, în care timpul este implicat în variaţiile de concentaţie.

Coeficientul de difuzie pentru cea mai mare parte a compuşilor solubilizaţi în apă este de ordinul 10^{-6} - 10^{-5} cm^2/s. Coeficienţii de difuzie în solide sunt mult mai mici decât cei menţionaţi.

Difuzia în sedimentele saturate cu apă este aproape asemănătoare cu situaţia apelor interstiţiale. Rata de difuzie este mai mică faţă de apa pură pentru că porozitatea sedimentelor este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai mică decât 1, situaţie previzibilă dacă avem în vedere faptul că o parte din suprafaţa secţiunii sedimentului este ocupată de către materialul solid, suprafaţa ocupată de granule nu este disponibilă pentru procesul de difuzie.

Pentru acest tip de difuzie se foloseşte în calcul coeficientul de difuzie efectiv notat cu D':

$$D' = \frac{D\phi}{\theta^2}$$ în care:

D = coeficientul de difuzie în solutie;

φ = porozitatea

θ = lungimea drumului sinuos pe distanţa cea mai lungă pe care o parcurge componentul până la traversarea suprafeţei secţiunii.

În cele de mai jos vom exemplifica cele afirmate printr-o situaţie reală în conformitate cu datele de mai jos.

Avem situaţia unor sedimente marine în care concentraţia de Mg^{2+} în apa interstiţială descreşte liniar de la 1300ppm la suprafaţa acestora la 1100ppm la o adâncime de 1m în cadrul lor. Considerând că rata de sedimentare este zero şi ca numai difuzia este procesul care acţionează, este interesant de ştiut care este fluxul de Mg^{2+} în cadrul sedimentului respectiv. Este cunoscută porozitatea sedimentului ca fiind de 0,7 iar drumul cel mai lung parcurs de component este de 1,3 şi coeficientul de difuzie a Mg^{2+} în apă de 5×10^{-6} cm^2/sec.

$$D' = \frac{D\phi}{\theta^2} = \frac{5x10^{-6}\,x0,7}{1,3^2} = 2,07x10^{-6}\,cm^2/\text{sec}$$

Gradientul de concentraţie este de 200 ppm (1300 ppm concentraţia de suprafaţă - 1100 ppm concentraţie la adâncime de 1 m), ceea ce reprezintă $8,23 \times 10^{-8}$ $mol/cm^3/cm$ (date calculate pe baza greutăţii atomice a Mg care este 24,32).

$$J = -D'\frac{\partial C}{\partial x}$$

$= - 2,07 \times 10^{-6} \times 8,23 \times 10^{-8}$ mol/cm^2 /sec.
$= - 1,70 \times 10 -13$ mol/cm^2/sec
$= - 5,38 \times 10 -6$ mol/cm^2/an
$= - 0,13$ mg/cm^2/an

Din cele de mai sus reiese că fluxul de Mg^{2+} în cadrul sedimentului analizat este în jur de 0,13 mg/cm^2/sec.

Bineînţeles, în exemplul de mai sus nu am luat în discuţie faptul că Mg nu se găseşte singur ci el este într-o relaţie permanentă cu anionii şi cationii din soluţie, care pot migra în acelaşi sens cu el sau în sens opus, funcţie de balanţa de schimb existentă în situaţia de fapt. Acest fapt poate fi ignorat atunci când celelalte elemente sunt la conţinuturi reduse. O altă complicaţie în sistemele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

naturale o reprezintă asocierea la procesul de difuzie a altor fenomene din categoria celor de adsorbţie sau acelor de interschimbare soluţie - material solid.

Acest tip de proces este un proces de difuzie moleculară sau ionică într-un mediu static. Un alt tip de proces de difuzie îl reprezintă *difuzia mecanică* sau *dispersia hidrodinamică*.

Acest tip de difuzie se produce în situaţia în care avem în vedere bazine largi de apă, deschise în care mişcarea este turbulentă şi nu laminară. Acest tip de mişcare turbulentă nu implică şi o mişcare rapidă a apei. Indiferent care sunt speciile de elemente sau compuşi din soluţie în regim de transport turbulent, amestecul se realizează întotdeauna de la zonele cu concentraţii mai mari către cele cu concentraţii mai scăzute. Acest proces se defineşte matematic tot prin ecuaţiile lui Fick, cu amendamentul că D este altul şi anume este mai ridicat ca ordin de mărime faţă de cel din difuzia moleculară. Difuzia aceasta în regim dinamic este mult influenţată de direcţia de transport care se pare că este mai mare pe direcţia orizontală decât pe cea verticală, fenomen observat în locurile stratificate, cu rol semnificativ jucat de temperatura acestora.

Dispersia este procesul prin care amestecul se realizează între fluide care se găsesc în totalitate în porii rocii. În fig. 21 este exemplificat acest proces.

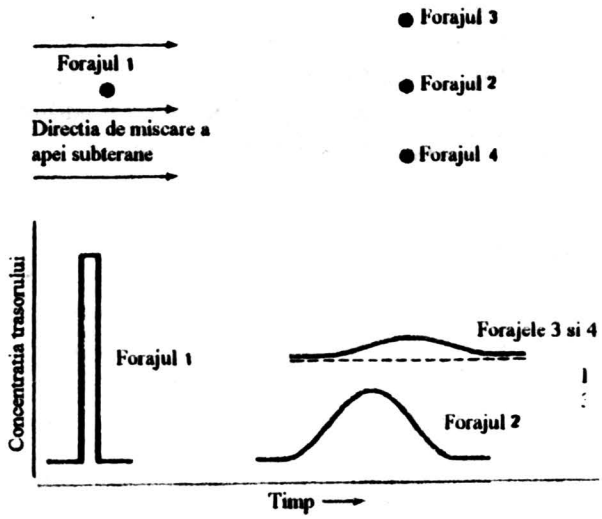


Fig. 21. Ilustrarea schematică a procesului de dispersie.

Astfel, dacă utilizăm un trasor ideal (o substanţă care nu intră în reacţie cu materialul solid şi nici cu componenţa soluţiei) pe care îl injectăm în punctul 1 şi înregistrăm concentraţiile în punctele 2, 3 şi 4, variaţiile sunt cele din fig. 21. Se observă două efecte: în punctul 1 este un maximum evident în concordanţă cu procesul de difuzie, iar în celelalte, funcţie de măsura concentraţiei trasorului, nu este în concordanţă directă cu distanţa pînă la zona de injectare a sa.

Primul efect se datorează dispersiei longitudinale, iar în celălalt caz dispersiei laterale

Dispersia longitudinală se poate datora mai multor cauze: diferenţa de viteză a apei în porii largi faţă de cei mici (fini), diferenţe posibile de drum în sistemul de pori sau diferenţe de viteză a soluţiei în centru sau pe marginea acestora (fig.22).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

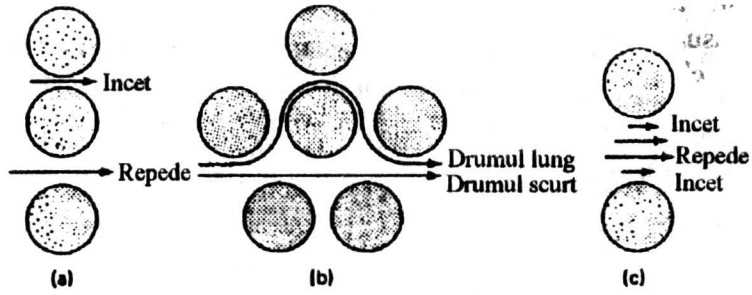


Fig.22. Cauzele dispersiei longitudinale. a) diferența dimensiunilor porilor; b) diferența lungimii drumului în sistemul de pori; c) diferența vitezei soluției în centru, comparativ cu marginea porilor.

Dispersia laterală se poate explica, chiar în absența unui regim turbulent de migrare, datorită drumului parcurs prin rețeaua de pori sau fisuri a rocii (fig.23) știind că dimensiunile porilor sunt diferite și neuniform repartizate pe diferite direcții.

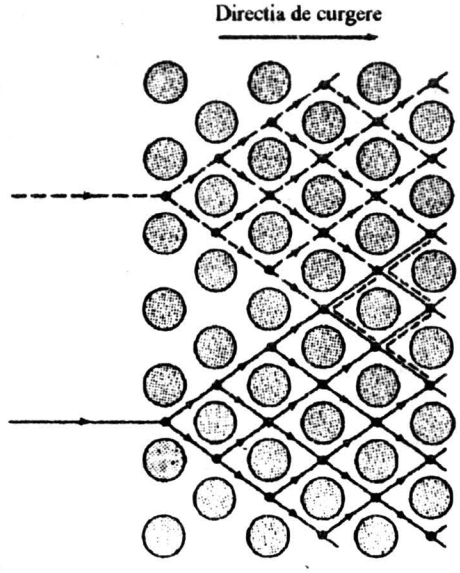


Fig.23. Modelul simplificat al dispersiei laterale: în fiecare punct fluxul se divide și jumătate din acesta înconjoară fiecare granul din front.

Procesele de difuzie sunt influențate de un număr mare de factori care sunt în legătură cu tipul de element sau compus care se găsește în apa existentă în porii rocilor sau depind de tipul de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

formaţiune geologică în care se desfăşoară procesul amintit. Exemplele pe care le vom da pentru completarea explicaţiilor teoretice sperăm să fie concludente.

Astfel, au fost testate experimental un număr mare de probe din marne de diferite tipuri şi din zone geografice diferite şi s-a constatat că ionii de Cl prezintă coeficienţi de difuzie evident mai mari faţă de cei măsuraţi pentru ionii SO_4 – datele sunt următoarele – pentru 1 m^2 de marnă s-au inregistrat următoarele conţinuturi:

Cl – 52,6 – 208,1 g/24 ore
SO_4 – 7,86 – 22,2 g/24 ore

Tot din date experimentale s-a constatat că gresiile cu ciment carbonatic sunt mai apte în procesul de difuzie în care este implicat ionul de clor, faţă de cele care sunt cu ciment carbonatic în proporţie mai redusă. Datele sunt următoarele:

Gresie cu 35,6% carbonaţi – coeficient de difuzie 0,404 cm^2/24 ore
Gresie cu 5% carbonaţi – coeficient de difuzie 0,143 cm^2/24 ore

S-a mai constatat că porozitatea rocilor şi gradul de umiditate al acestora pot influenţa coeficientul de difuzie. Astfel, pentru o serie de argile din zona Aral s-au făcut următoarele măsurători şi anume:

- argile cu porozitate 40,4 %, umiditate 24%, coeficient de difuzie 0,31 cm^2/24 ore
- argile cu porozitate 42%, umiditate29%, coeficient de difuzie 0,24 cm^2/24 ore

Din cele arătate se dovedeşte că fenomenenle sunt foarte complexe, iar factorii care le influenţează sunt numeroşi şi acţionează concomitent, rezultanta uneori fiind imprevizibilă.

Este suficient să ne amintim că unul dintre factorii implicaţi este temperatura, care influenţează mult mobilitatea elementelor prin procesele de mărire sau reducere a capacităţii de solubilizare a diferitelor elemente sau compuşi în apă. Concentraţia oxigenului în apa lacurilor este influenţată de temperatura acestora care variază de la suprafaţă către adâncime. Din acest motiv se constată o stratificare a acestora în diferite perioade ale anului. Schematic acest fenomen este prezentat în figura 24 şi este valabil pentru lacurile cu regim oligotrofic.

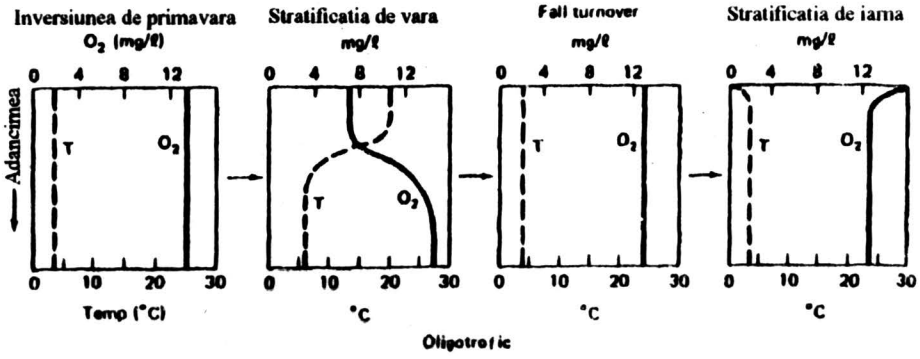


Fig.24. Distribuţia idealizată a oxigenului dizolvat funcţie de temperatură în apa lacurilor oligotrofe.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În această diagramă se constată variaţia concentraţiei în oxigen de la suprafaţă spre adâncime în perioadele de vară şi iarnă, anotimpuri în care apa lacurilor este stratificată şi se produc fenomene de difuzie importante datorită variaţiilor de temperatură.

3.1.5. MINERALELE ARGILOASE ŞI SCHIMBUL CATIONIC

Mineralele argiloase sunt minerale cu structură fină şi anume silicaţi hidrataţi cu structură cristalină în lanţuri infinite cu mare varietate a chimismului şi proprietăţilor fizice. Sunt compuşi care se formează la contactul apă/rocă, interacţiune obişnuită condiţiilor de la suprafaţa scoarţei. Silicaţi ca: olivină, augit, hornblendă, feldspaţi trec în minerale argiloase. Reacţia de formare a caolinului din feldspat potasic decurge astfel

$$2KAlSi_3O_8(solid) + 2H^+ + 9H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4(solid) + 2K^+(aq) + 4H_2SiO_4(aq)$$

Ca o consecinţă a structurii mineralelor argiloase este capacitatea acestora de a avea ioni interschimbabili. Cunoaşterea proprietăţilor mineralelor argiloase este importantă pentru a aprecia rolul lor în procesele de influenţare a chimismului apelor naturale. Termenul de argilă este utilizat în geologie şi pentru a defini formaţiunile cu o granulaţie foarte fină, sub 2μm (când dimensiunile particulelor sunt măsurate funcţie de viteza de deplasare a apei) sau sub 4μm (măsurători obişnuite). În general, materialul cu dimensiuni specifice argilelor sunt minerale argiloase, iar mineralele argiloase în cea mai mare parte se caracterizează prin dimensiuni specifice argilelor. Fracţia argilitică, după dimensiuni, din soluri şi sedimente, uzual conţine şi cuarţ, feldspaţi, oxizi de fier, carbonaţi impreună cu minerale argiloase din grupa caolinitului şi a cloritului, care pot prezenta şi dimensiuni mai mari de 2μm.

Structura cristalină a mineralelor argiloase este constituită din tetraedri de $[SiO_4]$, care îşi pun în comun trei atomi de oxigen determinând o reţea plană infinită, asemănătoare unei reţele hexagonale, ionii de oxigen activi sunt orientaţi toţi într-o singură direcţie, determinând o reţea plană activă, iar complexul anionic astfel format fiind de tipul $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$ sau $[Si_4O_{10}]^{4-}_{\infty}$. Deseori tetraedri de SiO_4 pot fi înlocuiţi prin tetraedri de AlO_4, anionul complex luând forma $[AlSi_3O_{10}]^{5-}_{\infty}$ sau $[Al_2Si_2O_{10}]^{6-}_{\infty}$. La filosilicaţi, în cea mai mare parte, reţelele tetraedrice se leagă între ele prin diferiţi cationi, cel mai obişnuit Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, care apar în coordinare octaedrică. Combinarea a două straturi hexagonale se realizează, de regulă, fie prin $Al(OH)_3$ (gibbsit), fie prin $Mg(OH)_2$ (brucit). Sarcina negativă a celor două structuri de $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$ este neutralizată prin aceste grupări, neutralizarea realizându-se prin pierderea de grupări OH^-, locul fiind luat de ioni de O activi.

Brucitul $Mg(OH)_2$ şi gibbsitul $Al(OH)_3$ sunt minerale care nu pot fi considerate ca minerale strict argiloase, dar prin analizarea lor putem înţelege structura mineralelor argiloase. Ambele sunt constituite din 2 pachete de ioni hidroxilici cu Mg şi Al în coordinaţie octaedrică. Între straturile de ioni de hidroxil apar două tipuri de goluri, mici goluri tetraedrice şi mari goluri octaedrice. Golurile tetraedrice au în fiecare din cele patru vârfuri ioni de hidroxil, iar în cele octaedrice gruparea hidroxil este plasată în cele 6 vârfuri ale unui octaedru regulat (fig. 25).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

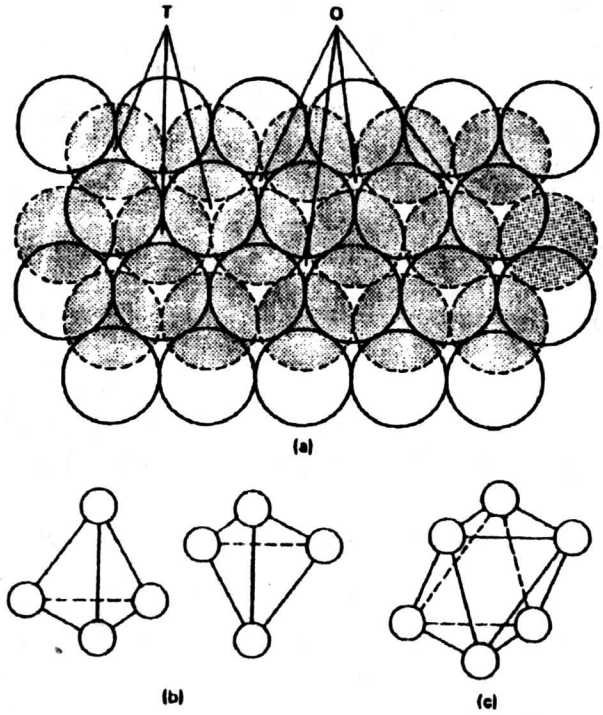


Fig.25. Cele două pachete de ioni hidroxil în brucit şi gibbsit. a) vedere de sus; stratul inferior de grupări OH^- întunecat; T şi O – golurile tetraedrice respectiv octaedrice, b) aranjarea ionilor hidroxil în strucutură tetraedrică; c) aranjarea ionilor hidroxil în structură octaedrică.

La brucit fiecare gol octaedric este ocupat de Mg^{2+}, astfel că fiecare ion de Mg^{2+} este înconjurat de 6 ioni de OH^-, iar fiecare ion de OH^- este înconjurat de 3 ioni de Mg^{2+} şi îi corespunde formula $Mg(OH)_2$. Dacă Al^{3+} înlocuieşte Mg^{2+}, structura nu admite acest lucru pentru că nu se păstrează echivalenţa sarcini negative - sarcini pozitive. Aceasta se poate rezolva la gibbsit prin apariţia unor goluri octaedrice neocupate şi anume, la 3 goluri unul rămâne vacant (fig.26).

Mineralele argiloase care pornesc de la gibbsit au o structură dioctaedrică pentru că numai două locuri din trei sunt ocupate de cationi, iar cele care pornesc de la brucit au structură trioctaedrică cu golurile total ocupate de cationi. În mod natural în structura gibbsitului Fe^{3+} înlocuieşte Al^{3+}, Fe^{2+} substiutie Mg^{2+} în brucit. Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} şi chiar Li^+ ioni cu raze ionice cuprinse între 0,5-0,75Å pot pătrunde în golurile octaedrice, iar Ca^{2+} (0,99Å), Na^+ (0,96Å), K^+(1,33Å) sunt prea mari pentru a pătrunde în aceste goluri octaedrice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

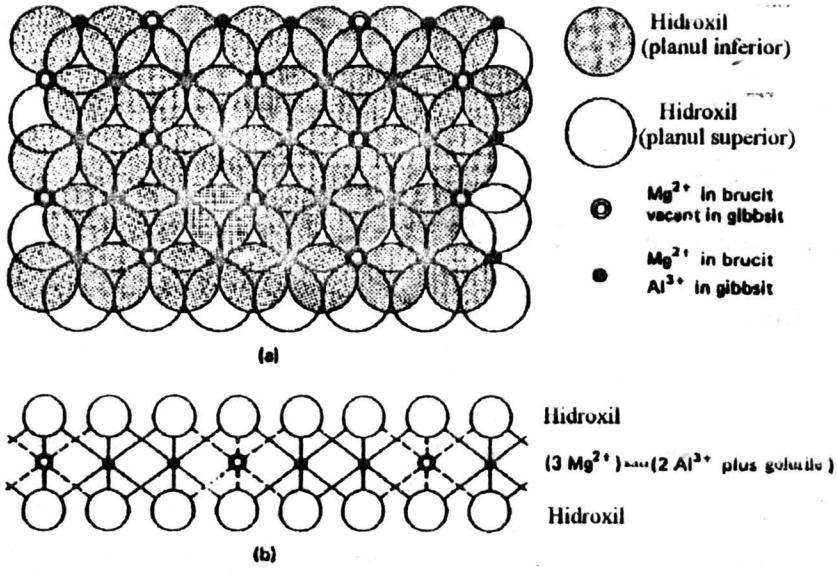


Fig.26. Structura brucitului şi gibbsitului. a) vedere de sus cu indicarea golurilor octaedrice vacante (neocupate cu cationi) din gibbsit; b) secţiune schematică cu indicarea celor două straturi de ioni hidroxil şi cu cationi.

Asocierea stratelor tetraedrice (anioni) cu cele octaedrice (cationi) determină formarea de pachete, legătura între pachete fiind foarte slabă. Suprafeţele exterioare ale pachetelor, lipsite de atomi de oxigen activi sunt legate prin legături Van der Waals. Asfel, în cadrul acestor câmpuri apar straturi teraedrice cu oxigen şi straturi octaedrice din gruparea OH. Ţinând cont de amplasarea acestor straturi în cadrul pachetelor, filosilicaţii se sub împart astfel:

- filosilicaţi cu pachete constituite din 2 straturi, unul tetraedric şi unul octaedric, totalizând grosimea de 7,0Å- pachete de *tip caolinic* -1:1;
- filosilicaţi cu pachete constiutite dintr-un strat octaedric prins între două straturi tetraedrice şi a căror grosime este de 10Å- pachet de *tip mică* –2:1;
- filosilicaţi cu pachete constituite dintr-un pachet de tip mică peste care se suprapune un strat octaedric liber. Această structură formează pachete de *tipul cloritului*, are grosime de 14Å şi se notează 2:1:1. Stratul octaedric poate conţine elemente bivalente care ocupă numărul total de locuri existente (respectiv 3) şi sunt cunoscute ca straturi trioctaedrice. În cazul în care conţine elemente trivalente, un număr de numai 2/3 din locuri sunt ocupate de cationi (respectiv 2) iar structurile sunt dioctaedrice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Formula chimico-structurală a acestor minerale poate fi scrisă astfel:

$X_2Y_{4-6}[Z_8O_{20}](OH,F)_4$ în care:

X – K, Na, Ca uneori Ba, Cs, Rb;

Y – Al, Mg, Fe^{2+} uneori Mn, Cr, Ti, Li, Fe^{3+};

Z – Si, Al uneori Fe^{3+}, Ti.

Când se înlocuieşte SiO_4 cu AlO_4 în proporţie de 1:1 se obţine complexul anionic $[Al_2Si_2O_{10}]^{6-}_{\infty}$ cu număr total de sarcini suplimentare 2. Elementul care neutralizează reţeaua este Ca^{2+} şi se plasează între structurile tetraedrice. Când SiO_4 este înlocuit de AlO_4 în proporţie de 1:3 se formează anionul complex $[AlSi_3O_{10}]^{5-}_{\infty}$, rămâne o sarcină negativă neechilibrată şi în structură pot intra ioni monovalenţi situaţi între straturile tetraedrice în coordinaţie 6.

Pentru a putea avea o imagine a posibilităţilor pe care le prezintă mineralele argiloase în procesele de schimb cationic este necesar să ne reamintim o serie de date cu privire la structura principalelor tipuri de minerale din această mare grupă de silicaţi.

3.1.5.1. Caolinul şi mineralele înrudite

Caolinul este constituit din straturi octaedrice cu ioni de Al, foarte asemănătoare gibbsitului şi straturi teraedrice cu ioni de Si (fig.27). Ionul de Si (mai mic decât Al^{3+}) este atât de mic faţă de O şi OH încât este la locul lui în spaţiile tetraedrice similare cu cele arătate în figura 25. Ionii de oxigen şi de hidroxil sunt esenţiali în dimensionarea moleculelor, iar interschimbarea lor nu aduce diferenţă în geometria straturilor de gibbsit/brucit. Formula ideală pentru caolin este $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ şi cea mai mare parte a mineralelor din acest grup sunt foarte aproape de aceasta (cu diferenţe pentru halloysit). Pachetul de straturi care formează caolinul se caracterizează prin dimensiuni apropiate de 7Å, iar succesiunea de pachete se realizează prin legături de tip Van der Waals. Caolinul, funcţie de dispoziţia stratelor poate să formeze diferite structuri polimorfe - dickit, nacrit. Suntem obişnuiţi să folosim termenul de caolin pentru toate mineralele acestui grup. Straturile ideale octaedrice (de tip gibbsit) din caolin pot sa prezinte dimensiuni diferite în direcţia orizontală faţă de straturile octaedrice ideale (cu siliciu) (fig.28). Această nepotrivire duce la deformarea structurilor tetragonale din caolin, dickit şi nacrit cu apariţia unor structuri tubulare ale căror caractere sunt evidente în figura 28. Această varietate de caolin este cunoscută cu numele de halloysit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

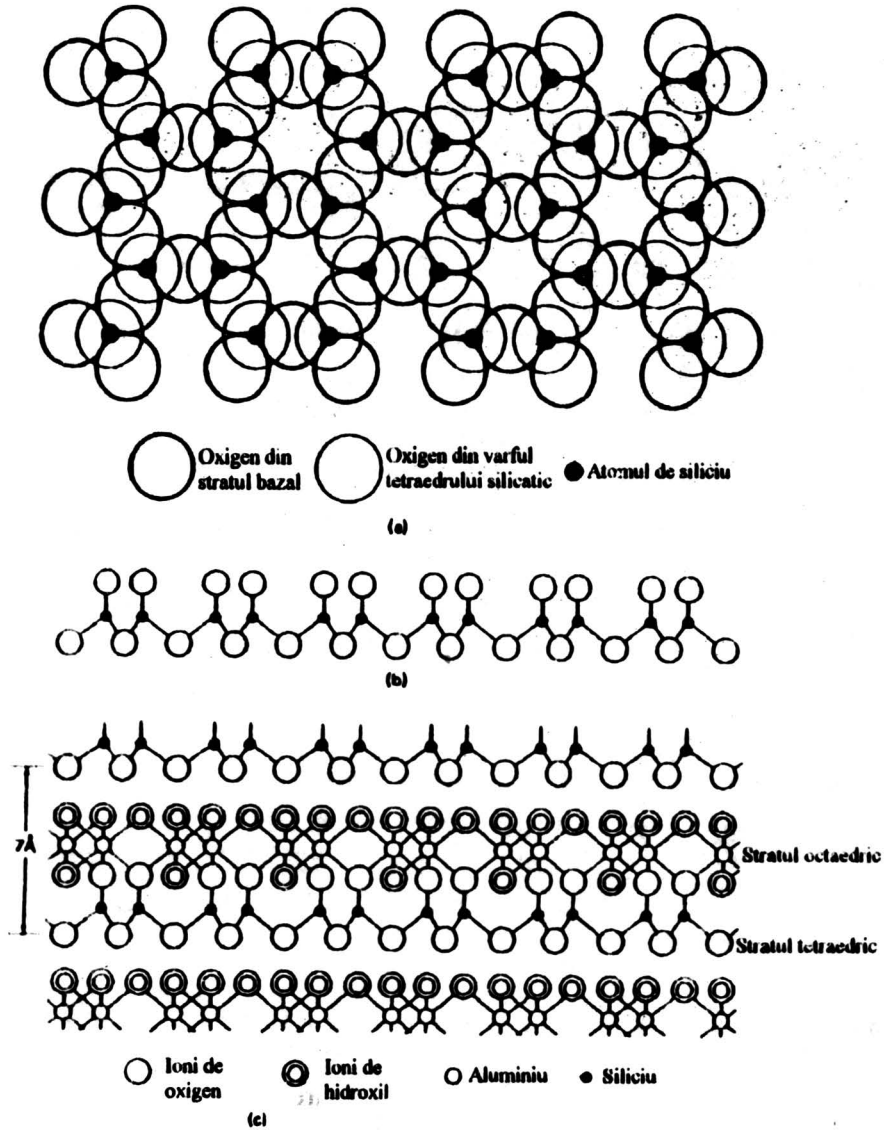


Fig 27 Structura caolinului; a) structura stratului tetraedric(vazut de sus); b) secţiunea transversală prin stratul tetraedric; c) secţiune transversală prin structura caolinului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

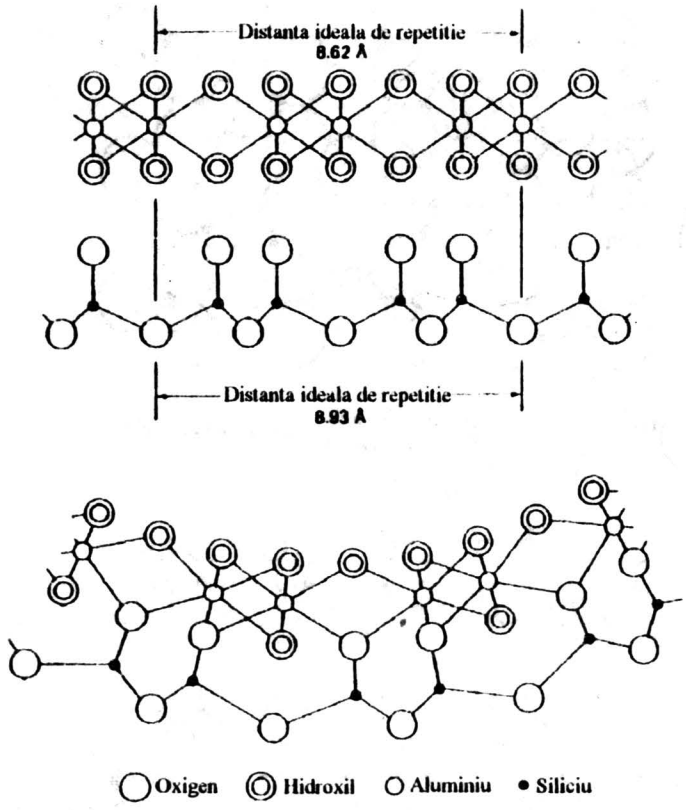


Fig.28. Structura schematică a halloysitului.

Grupul serpentinei este analog cu grupul caolinului. Formula ideală $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Diversele varietăţi (antigonit, crisoltil, lizardit) sunt forme tubulare, curbate, fin cristaline rezultate din straturi ideale cu compoziţie de brucit şi straturi tetraedrice cu siliciu.

Grupul 7Å – clorite (septoclorite) sunt minerale asemănătoare caolinului, dar diferă de serpentină prin aceea că Fe şi Al substituie Mg, iar Al substituie parţial Si. Reprezentantul acestui tip de minerale are formula generală:

$$(Mg_{0,3}Fe^{2+}Al_{0,7}{}^{3+})\ (Si_{1,3}Al_{0,7})O_5(OH)_4$$

este un mineral care se formează în condiţii de suprafaţă şi este cunoscut cu numele de samosit (bertherit).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.5.2. Minerale argiloase de tip 2:1

Este o categorie foarte largă de minerale din care fac parte micele, vermiculitul, smectitul (montmorillonit), pyromorfit, talcul şi alte minerale cu structuri mixte.

Toate aceste meinerale au o structură care decurge din alternanţe de pachete constituite dintr-un strat octaedric prins între două strate octaedrice.

Pyrofilitul – $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ şi talcul $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ sunt cele mai simple din grupă (fig.29).

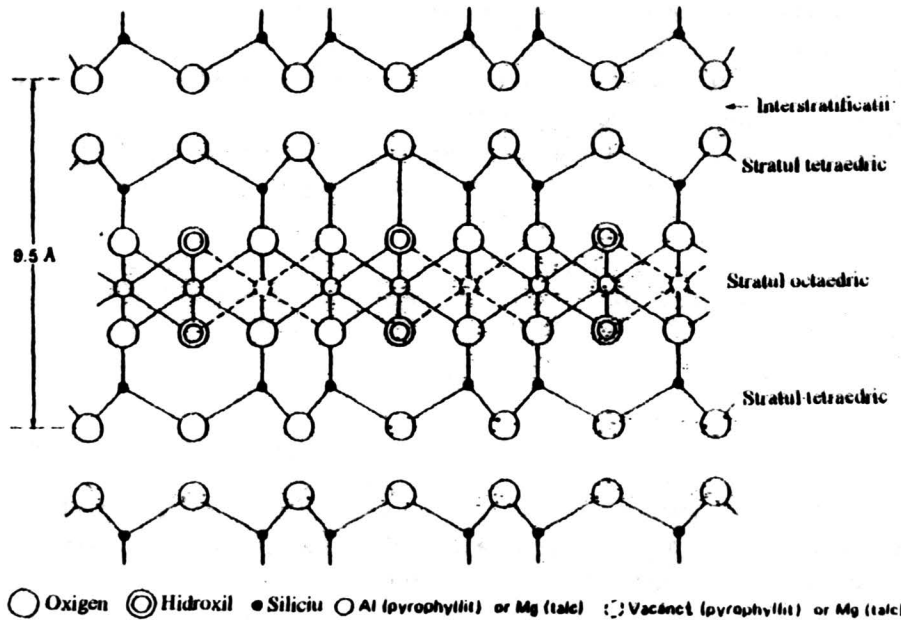


Fig.29. Structura pyrofilitului şi talcului. În pyrofilit Al^{3+} ocupă 2/3 din golurile octaedrice, iar în talc Mg^{2+} ocupă toate golurile octaedrice.

Grupul smectitelor – Termenul de smectite se referă la minerale argiloase cu structură 2:1 la care spaţiul de bază poate să expandeze până la 17Å când sunt tratate cu etilen glicol. Minerale similare sunt numite prin tradiţie montmorillonite. Acestea provoacă confuzii pentru că termenul montmorillonit se foloseşte pentru a defini numai un membru al grupului de smectite. Expansiunea în etilen glicol este un indicativ al structurii în care numărul cationilor în spaţiile dintre straturi corespunde valorilor cuprinse între 0,2-0,5 unităţi la o unitate de $[O_{10}(OH)2]$.

În ***montmorillonit*** (stricto senso) sarcina apare în substituţia Al^{3+} de Mg^{2+} în stratul octaedric al pyrofilitului; în ***badeleit*** (tot un smectit) sarcina apare din înlocuirea Si^{4+} de Al^{3+} în stratul tetraedric din pyrofilit, iar din substituţia Si^{4+} de către Al^{3+} în stratul tetraedric de la talc apare ***saponitul***.

Smectitele suportă foarte numeroase substituţii: Mg, Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Li şi altele în straturile octaedrice şi Al probabil Fe^{3+} în locul Si în straturile tetraedrice.

Cationii cu poziţii între straturi sunt aceeia care sunt interschimbabili. Astfel, dacă aceste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

minerale sunt introduse intr-o soluţie de NaCl, cationul îmbogăţit între straturi va fi Na, iar dacă sunt introduse în soluţie de $CaCl_2$, Ca va fi îmbogăţit în aceste zone.

În spaţiile dintre straturile smectitelor apa este adesea prezentă. Cantitatea de apă reţinută este funcţie de cationul dintre strate, de sarcina reţelei 2:1 şi de umiditatea mediului. Când cationii sunt bivalenţi (Ca^{2+}, Mg^{2+}), două straturi de molecule de apă sunt normal asociate pentru o umiditate foarte scăzută. Acestea sunt atrase în spaţiile de bază până se atinge dimensiunea de 14Å. Când cationul dintre straturi este Na^+, cantitatea de apă poate să crească nedefinit funcţie de umiditate, mineralul se expandează. Smectitele saturate cu Na este important să fie cunoscute pentru că permeabilitatea lor descreşte pe măsură ce reţin tot mai multă apă, structura lor se distruge şi nu sunt favorabile pentru agricultură (prezenţa lor în soluri scade fertilitatea acestora). Din aceeaşi cauză (distrugerea reţelei minerale) pot să provoace probleme şi în situaţiile când sunt prezente în zonele în care se proiectează construcţiile – probleme pentru rezistenţa fundaţiilor. Smectitele saturate, cele cu K nu se umflă în aceeaşi măsură ca acelea cu Na, dar în structura lor apar o serie de spaţii variabile, mult mai variate ca acelea pe care le prezintă smectitele de Ca şi Mg.

Vermiculitul face parte tot din categoria mineralelor argiloase de tip 2:1. Cationul dintre straturi este Mg^{2+}, două straturi de apă sunt normal prezente în spaţiul dintre straturi şi dimensiunea este în jur de 14Å. Faţă de smectite, sarcina este mai mare pentru că relaţia cationului este de 0,5-0,7 unităţi la o unitate de $[O_{10}(OH)_2]$ şi din această cauză nu se mai umflă până la 17Å.

Când cationul este K^+, apa poate fi exclusă din spaţiul dintre straturi, iar ca dimensiuni se ajunge până la 10Å.

Microscopic vermiculitul apare cu cristale mici şi foarte mici şi este evidenţiat în soluri şi sedimente. În general structura şi proprietăţile sunt asemănătoare cu ale smectitelor. Diferenţele care apar se datoresc sarcinilor electrostatice mai numeroase libere între structura acestora.

Grupa micelor – structura specifică micelor comune este relativ asemănătoare cu cea a pyrofilitului şi a talcului, dar un ion de Al^{3+} înlocuieşte Si^{4+} în stratul tetraedric, iar K^+ este cationul prezent întree structurile mineralului. Aceste minerale se mai caracterizează şi prin aceea că legăturile electrostatice sunt foarte puternice între sarcinile negative ale grupărilor cu Si şi cele pozitive ale K^+. În mică, mai mult ca la talc, nu sunt molecule de apă între straturi, iar K^+ nu are rol de ion interschimbabil. Dimensiunea straturilor de bază este de 10Å. Mica dioctaedrică este ***muscovitul*** $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, mica trioctaedrică este ***flogopitul*** $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ şi ***biotitul***. La biotit faţă de flogopit, o parte din Mg^{2+} este înlocuit de Fe^{2+}.

Termenul de ***illit*** a fost introdus iniţial pentru a cuprinde mineralele argiloase cu dimensiuni sub 2μm. În comparaţie cu muscovitul, illitul conţine mai puţin K şi Al este mai mult ca Si; de asemenea, mai conţine Mg şi Fe. Illitul se pare că este un amestec în care aproximativ 80% din straturi sunt asemănătoare muscovitului, iar 20% smectitului (Hower şi Mowatt, 1966; Srodon şi alţii, 1986).

Glauconitul este varietatea bogată în Fe a illitului şi este mineral specific sedimentelor marine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.5.3. Cloritele

Acest tip de minerale poate fi considerat ca provenind din structura talcului la care se adiţionează un strat de brucit la structura de 2:1 (fig.30).

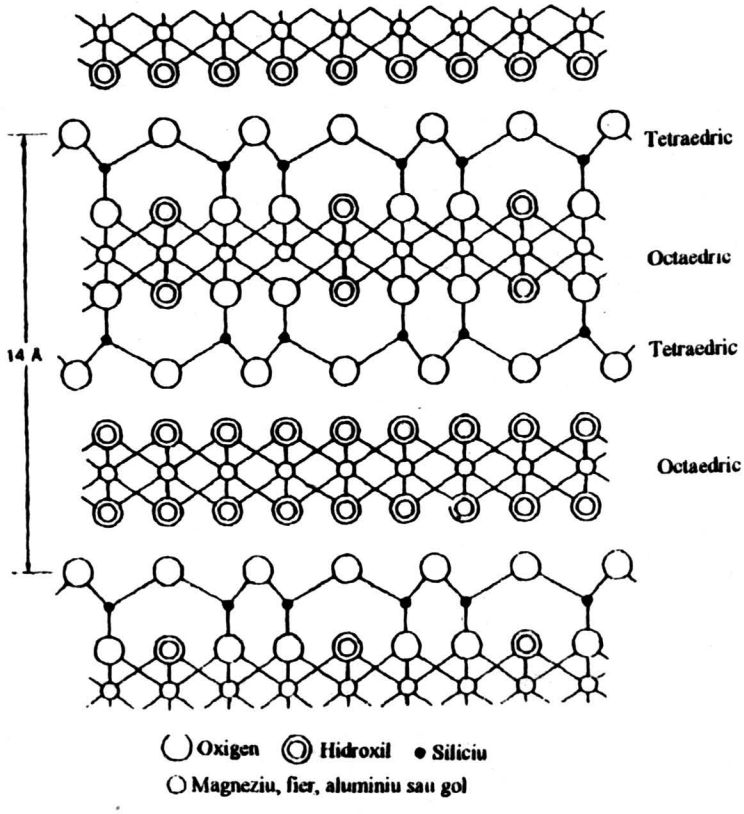


Fig.30. Structura cloritelor.

De aici rezultă că dimensiunea de bază a acestora este de 14Å. În cadrul acestor minerale Al, Fe^{2+}, Fe^{3+} apar în cantităţi variabile în locul Mg, iar Al apare în locul Si. Formula ideală este:

$(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

Adevăratele clorite (14Å) au acelaşi tip de formulă ca şi cloritele (7Å), numai că sunt mult mai stabile, ceea ce explică şi slaba raspândire a celor de tip 7Å. Sunt minerale care se formează în urma proceselor de diageneză, în metamorfismul de grad scăzut şi în cantitate redusă sunt întâlnite în soluri şi în sedimentele marine.

Sepiolitul şi palygorschitul (sinonim cu ***attapulgit***). La acest tip de minerale straturile de tip 2:1 nu formează plane continui, ci fibre cu şase (sepiolit) sau cu patru (palygorschit) tetraedri de siliciu.

Formulele simplificate sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_26H_2O$ şi respectiv $(Mg,Al,Fe)_4Si_8O_{20}.nH_2O$

Sepiolitul este termenul numai cu Mg, dar sunt şi sepiolite, dar mai ales palygorschitul care conţin Al şi uzual şi alţi cationi. Structura acestor minerale este sugestiv redată în figura 31.

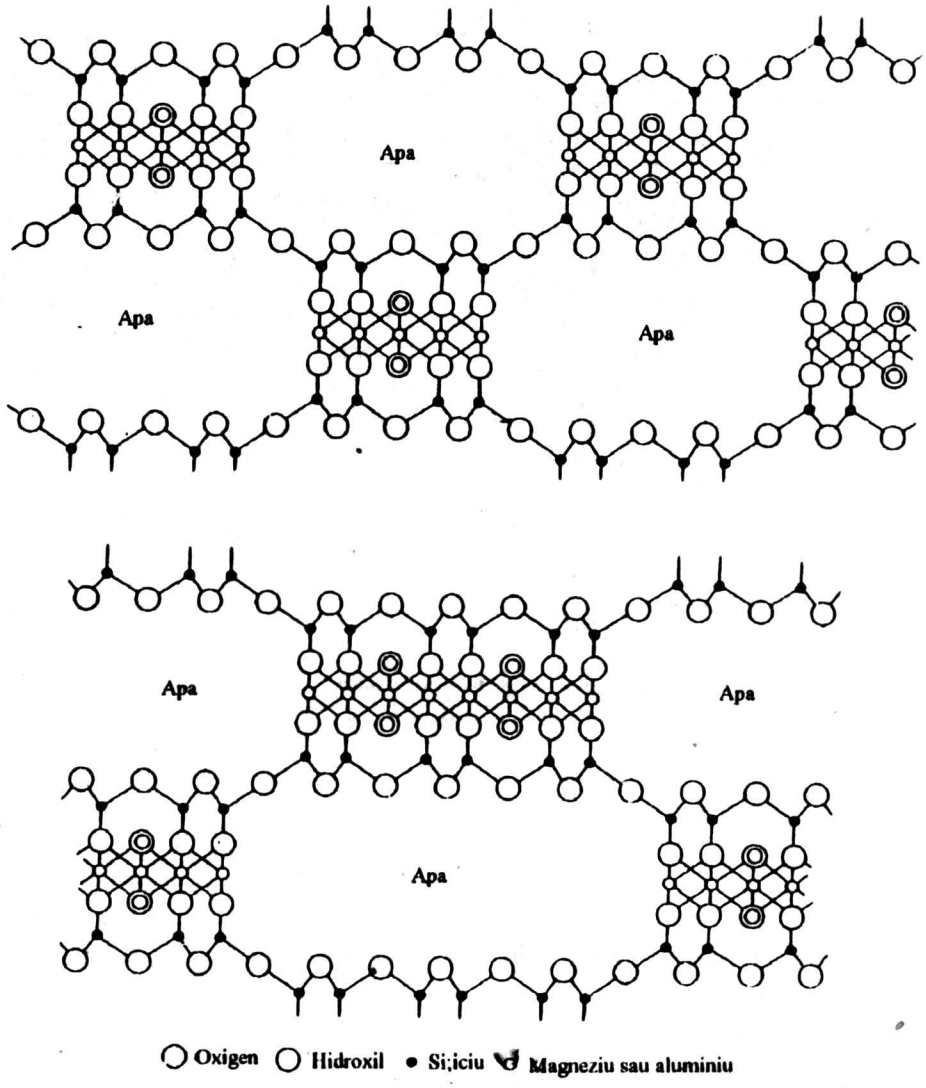


Fig.31 Structura palygorschitului (attapulgit) sus şi a sepiolitului, jos.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.5.4. Mineralele argiloase şi proprietăţile lor coloidale

Când mineralele argiloase sunt prezente ca suspensii în apă, o serie din cationii acestora, care au stratul de cationi interschimbabili, trec în soluţie şi din această cauză particulele solide rămân încărcate cu sarcini negative, iar apoi soluţia se îmbogăţeşte cu ioni pozitivi. Aceşti ioni se găsesc sub forma unui front în apropierea particulelor solide. Datorită acestui fenomen apar două straturi distincte de concentrare a sarcinilor electrice (fig.32).

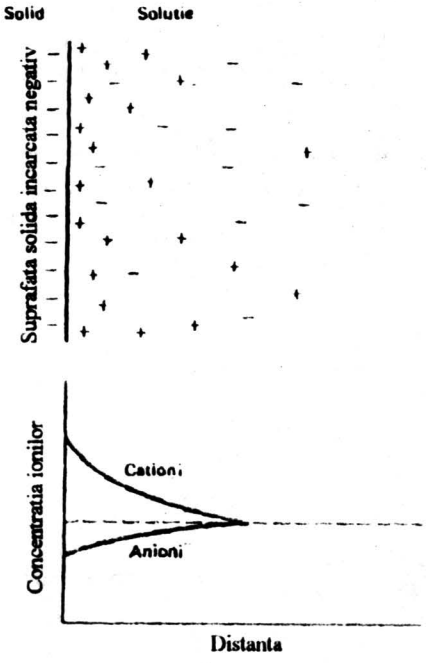


Fig.32 Stratul dublu de sarcini electrice. Sarcini negative în exces pe suprafaţa solidului; sarcini pozitive în exces în soluţia din apropierea contactului solid pe soluţie.

În smectite, sarcinile de pe suprafaţa particulelor sunt influenţate de substituţiile care s-au produs în reţeaua silicatului, deci sarcina este mai mare sau mai mică independent de valoarea Ph-ului. Sarcinile de pe suprafaţa particulelor solide depind de fenomenele de ionizare şi de procesul de adsorbţie. Marginile particuleor argiloase prezintă grupurile chimice obişnuite şi anume:

$\equiv$Si-OH şi $\equiv$Al-OH

În soluţii foarte acide aceste grupuri acceptă un proton şi devin:

$\equiv Si\text{-}OH_2^+$ şi $\equiv Al\text{-}OH_2^+$

În soluţii foarte alcaline ele pierd cu uşurinţă un proton şi devin:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\equiv Si\text{-}O^-$ şi $\equiv Al\text{-}O^-$

Din această cauză, acelaşi coloid în soluţii acide este pozitiv şi se caracterizează printr-o capacitate de schimb cationic mică sau zero şi prezintă o capacitate de schimb anionic, iar intr-o soluţie alcalină se comportă ca un coloid negativ cu capacitate de schimb cationic semnificativă şi cu lipsă de afinitate către anioni.

Parks (1967) a determinat punctele izoelectrice (x) pentru aluminosilicaţi şi a arătat că acestea sunt în funcţie de numărul de grupări SiOH şi AlOH de pe suprafaţa particulelor solide. Astfel, când Al este în coordinaţie octaedrică, $Al(OH)_3$ are punctul izoelectric de 9,2; când Al este în coordinaţie tetraedrică, punctul izoelectric este de 6,8. Grupul SiOH se caracterizează printr-un punct izoelectric de 1,8. De aici ideea că aluminosilicaţii care au pe suprafaţă preponderent gruparea SiOH se caracterizează prin puncte izoelectrice scăzute, în timp ce pentru cei la care predomină gruparea AlOH, punctele izoelectrice sunt ridicate. Cunoaşterea punctelor izoelectrice este importantă pentru că ne arată domeniul de pH la care suprafaţa coloidului prezintă proprietăţi de schimb anionic sau cationic şi de asemenea domeniul de pH pentru care ne menţinem în soluţii coloidale.

În tabelul 16 sunt consemnate, pentru principalele substanţe, punctele izoelectrice.

Tabelul 16

Punctele izoelectrice (pH) pentru unele substanţe naturale.

SiO_2 (cuarţ)	2,0	Fe_2O_3(hematit)	5-9
SiO_2 (gel)	1,0-2,5	FeO(OH) (goethit)	6-7
Al_2O_3 (corindon)	9,1	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	6-9
$Al(OH)_3$ (gibbsit)	~9,0	ΔMnO_2	2
TiO_2 (anataz)	7,2	Caolin	~3
Fe_3O_4 (magnetit)	6,5	Montmorillonit	<2,5

(x) Reamintim că prin punct izoelectric se înţelege pH-ul la care sarcinile electrice pe suprafaţă sunt zero.

Apariţia stratului dublu electric este deosebit de importantă. În general constă dintr-un prim strat în care ionii sunt mai mult sau mai putin atraşi de suparfaţa solidului şi dintr-un strat difuz, cel de al doilea, în care ionii se pot mişca liber. În acest strat difuz, concentraţia ionilor nu balansează cu cea a anionilor care scade exponenţial faţă de limita cu stratul fixat de suprafaţa solidului (fig.33).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

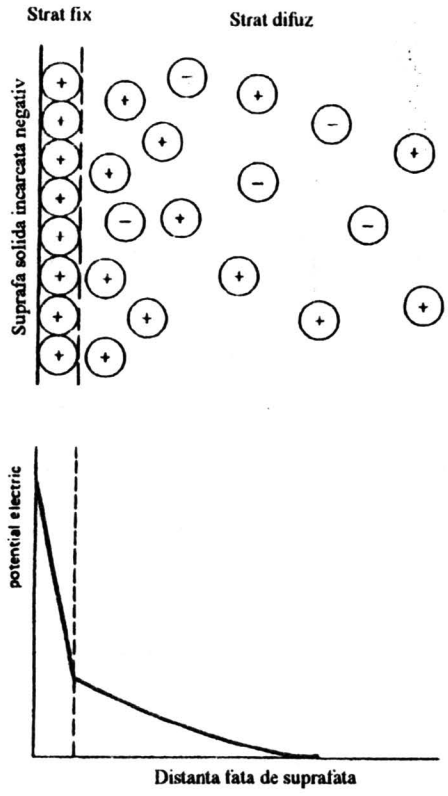


Fig.33 Prezentarea schemetică a stratului fix şi a stratului difuz.

Ionii din stratul fix sunt reţinuţi prin forţe pur electrostatice sau prin formarea unor compuşi complecşi prin intermediul unor grupuri de pe suprafaţa solidului.

Stabilitatea suspensiilor coloidale depinde de grosimea stratului difuz de ioni, de potenţialul de reţinere al stratului fix şi de tăria ionică a soluţiei. Starea coloidală nu se caracterizează printr-o rezistenţă substanţială în timp. Mineralele argiloase formează suspensii stabile în apă curată, dar floculează cu mare uşurinţă în soluţii saline – de tip apă de mare. Tăria ionică influenţează stabilitatea suspensiilor coloidale, astfel ionii polivalenţi au un efect mai puternic decât cei monovalenţi în procesele de floculare. Din această cauză cationii polivalenţi sunt utilizaţi în tratarea apelor pentru purificare.

Funcţie de tipul de minerale argiloase ionii care pot fi schimbaţi prezintă grade diferite ale intensităţii fenomenelor de schimb cationic.

În geologie, ca şi în pedologie, capacitatea de schimb cationic se măsoară şi se realizează cu ioni de amoniu din soluţia de acetat de amoniu 1M la pH 7. Ionii de NH_4^+ iau locul ionilor din reţeaua mineralelor şi se măsoară cantitatea schimbată în meq/100g de probă. Pentru mineralele argiloase obişnuite, capacitatea de schimb cationic este cuprinsă în tabelul 17.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 17

Capacitatea de schimb cationic (meq/100g) a mineralelor argiloase.

Smectit	80-150
Vermiculit	120-200
Illit	10-40
Caolin	1-10
Clorit	< 10

Această capacitate a mineralelor argiloase nu este foarte precis determinată. Ea este funcţie de pH-ul la care se face determinarea şi este influenţată şi de ionii care urmează să se înlocuiască. Este semnificativ exemplul argilelor din râul Ameco din Mexic care au această capacitate de schimb de 76 meq/100. Aceeaşi argilă ţinută două săptămâni în apă de mare şi remăsurată, are capacitatea de schimb cationic de 66 meq/100g (Russell, 1970). Diferenţele nu se datorează unor schimbări ale structurii mineralelor ce apar datorită faptului că K^+ este înlocuit de Ca^{2+}, schimb care nu se realizează cu aceeaşi rapiditate ca în cazul NH_4^+. De asemenea cationii care se găsesc în stratul difuz se schimbă cu mai multă uşurinţă si rapiditate faţă de cei care se găsesc în stratul fix. Diferiţii oxizi şi materia organică îmbracă adesea mineralele argiloase mărindu-le astfel capacitatea de schimb cationic.

Capacitatea de schimb cationic este influenţată evident de valoarea pH-ului, după cum am mai arătat.

Schimbul la echilibru între doi cationi bivalenţi sau monovalenţi este guvernat de legea acţiunii maselor.

$$A\text{-argilă} + B^+ = B\text{-argilă} + A^+$$

$$\frac{a_{A-argila}}{a_{B-argila}} = K_{AB}\frac{a_{A+}}{a_{B+}} \qquad (1)$$

în care:

$a_{A\text{-argila}}$ şi $a_{B\text{-argila}}$ reprezintă activitatea de schimb lui A şi B in situ,

a_{A+} şi a_{B+} reprezintă activitatea lui A şi B în soluţie, iar

K_{AB} este constanta de schimb.

Dacă ecuaţia *(1)* se scrie luându-se în calcul fracţia molară în locul activităţilor din solid şi concentraţiile în locul activităţilor din soluţii se poate scrie ecuaţia *(2)*.

$$\frac{X_{A-argila}}{X_{B-argila}} = K'_{AB}\frac{m_{A+}}{m_{B+}} \qquad (2)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care, K'_{AB} este coeficient de selectivitate şi nu este o constantă pentru că activitatea molară este o funcţie de raţia în care se află A şi B în solid. Pentru Ca^{2+} şi Mg^{2+} în argilă poate fi scrisă astfel:

$$\frac{X_{Ca-argila}}{X_{Mg-argila}} = K\left(\frac{a_{Ca2+}}{a_{Mg2+}}\right)^p$$

în care p (pentru soluţii neideale) poate avea valori de 0,7-0,9.

Dacă numai A şi B sunt cationi în sistem, relaţia *(2)* se poate scrie:

$$\frac{m_{A-argila}}{T - m_{A-argila}} = K'_{AB}\frac{m_{A+}}{M - m_{A+}} \quad (3)$$

în care: $m_{A-argila}$ = concentraţia lui A adsorbită pe argilă (meq/kg de solid)
T= capacitatea de schimb cationic a argilei (meq/kg)
M= concentraţia totală a cationilor în soluţii (meq/kg soluţie).

În cazul în care concentraţia lui A în soluţie şi în argilă este mică, iar M şi T comparabile, relaţia *(3)* se poate scrie astfel:

$$m_{A-argila} = K'_{AB}\frac{T}{M}m_{A+}$$

sau

$$m_{A-argila} = K_d m_{A+} \quad (4)$$

în care K_d = coeficient de distribuţie a lui A între soluţie şi solid. Acesta este specific fiecărui tip de argilă.

Pentru elementele monovalente schimbate cu elemente bivalente reacţia *(1)* se poate scrie astfel:

$$2A\text{-argila} + C^{2+} = C\text{-argila} + 2A^{+}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{a_{C\text{-}argila}}{a^2_{A\text{-}argila}} = K_{AC}\frac{a_{C2+}}{a^2_{A+}} \qquad (5)$$

în care $a_{C\text{-}argila}$ = activitatea lui C în faza solidă, K_{AC} = constanta de echilibru. Dacă la fel ca şi pentru ionii de aceeaşi valenţă fracţia activităţilor din solid este înlocuită prin fracţia molară, iar activităţile din soluţia cu concentraţiile elementelor în soluţie, *(5)* se poate scrie astfel:

$$\left(\frac{X_C}{X^2_A}\right)_{argila} = K'_{AC}\frac{m_{C+}}{m^2_{A+}} \qquad (6)$$

K'_{AC} nu este o constantă,coeficientul de activitate din solid fiind funcţie de compoziţia acestuia.

Reacţiile cu ionii schimbabili exercită un control puternic asupra chimismului apelor care spală sedimentele cu care vin în contact.

Un exemplu interesant privind fenomenele de schimb cationic este întâlnit la argilele fluviatile aduse de râul Ameco de pe coasta de vest a Mexicului, când ajung în domeniul marin (Golful Banderas). Russell (1970) arată că prin reacţia apei marine cu argilele aduse de râul Ameco (Mexic), cationul Ca^{2+} este îndepărtat şi substituit de un număr aproximativ egal de miliechivalenţi de K^+, Na^+ şi Mg^{2+} (tabelul 18).

Tabelul 18

Element	-(1) Argilă fluviatilă		+(2) Argilă marină		= (3) Diferenţa
	% greutate	meq/l	% greutate	meq/l	meq/l x)
Na	0,43	0,191	0,61	0,271	+0,080
K	1,23	0,321	1,65	0,430	+0, 109
Ca	1,08	0,519	0,44	0,224	-0,295
Mg	1,71	1,436	1,81	1,520	+0,084
Total	4,39	2,467	4,51	2,445	-0,022

x) 1,02g argilă la 1 litru apă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care comportarea argilelor râului Ameco este tipică pentru suspensiile argiloase din râuri în general, atunci aproape tot K^+ şi circa 10%Na^+ şi Mg^{2+} din aportul total al râurilor pot fi sustrase în zona litorală prin procesele de schimb de cationi ale acestei argile. Procesele schimbului ionic la care s-a facut referirea de mai sus se desfăşoară într-un interval de timp de la câteva zile până la cateva saptămâni. Exemple de acest tip sunt numeroase şi edificatoare pentru amploarea fenomenului.

3.2. FACTORII FIZICI

Această categorie de factori sunt unii dintre cei mai importanţi factori de mediu care pot influenţa compoziţia chimică a apelor de toate tipurile.

3.2.1. TEMPERATURA

Pentru a discuta rolul acestui factor în reglarea compoziţiei chimice a apelor din diferite bazine, considerăm oportun să amintim că densitatea apei (principalul solvent în hidrosferă) este influenţată de temperatură. Diagrama din fig.34 ne arată că densitatea cea mai mare apa o are la 4°C şi nu la 0°C,

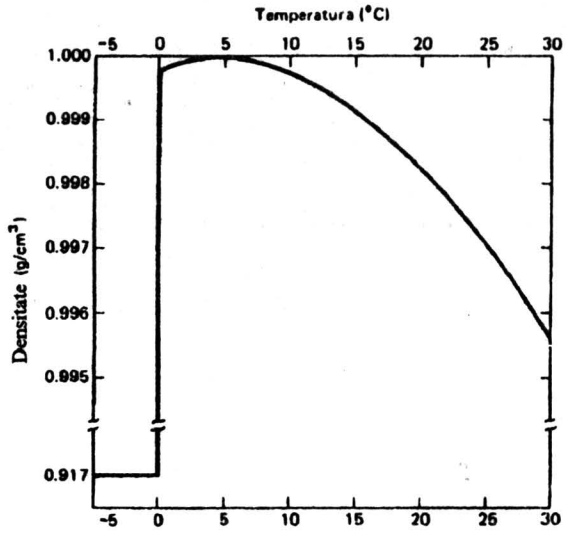


Fig.34. Densitatea apei pure la 1 atm, funcţie de temperatură

Comportare cu efecte benefice în ceea ce priveşte activitatea vitală din bazinele de apă, în special în râuri şi lacuri. Această comportare a apei este evidenţiată în zonarea pe verticală a temperaturii în lacurile din diferite zone, cum este cazul în zonele cu climat temperat (fig.35).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

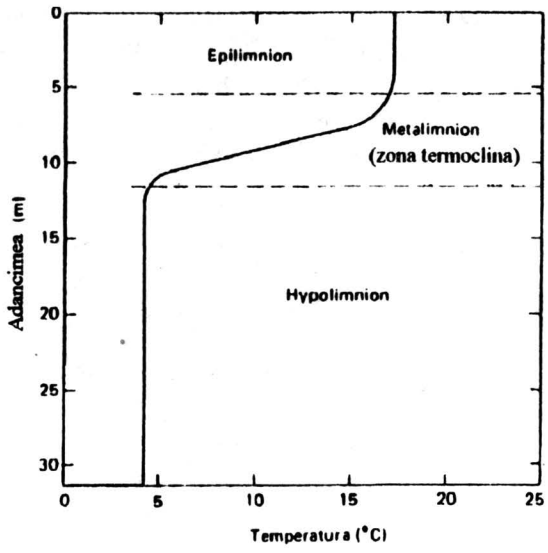


Fig.35. Distribuţia temperaturii apei unui lac dintr-o zonă cu climă temperată în perioada de vară

Este evident faptul că la suprafaţă (primii 5m) temperatura este ridicată, fiind influenţată de acţiunea razelor de soare *zona epilimnică* sau zona *termoclină*, în care temperatura scade rapid cu creşterea adâncimii apei şi în final, urmează *zona hipolimnică*, sub 10 m până la fundul lacului, zonă în care temperatura este aproximativ constantă în jurul valorii de 4° C.

Pentru a avea o imagine mai clară asupra rolului jucat de temperatură, considerăm necesar să amintim că acest factor este implicat în tot ceea ce se cheamă Termochimie şi Termodinamică chimică. Reamintim că *Termochimia* este acel capitol al chimiei fizice care se ocupă de schimburile de căldură care au loc în cursul reacţiilor chimice.

Teremodinamica chimică studiază condiţiile de stabilitate ale sistemelor chimice şi legile după care acestea se transformă pentru a atinge starea de stabilitate maximă. Starea de echilibru chimic.

Ca şi *Termodinamica*, ştiinţa care se ocupă cu transformările diferitelor forme de energie unele în altele, are la bază cele două postulate-principii: Principiul I şi al II-lea ale termodinamicii, bine cunoscute.

Principiul I – legea conservării energiei – energia nu pote fi nici creată, nici distrusă, ea poate fi însă transformată dintr-o formă în alta.

Principiul II – schimbul de căldură între două corpuri se realizează într-un singur sens şi anume, de la corpul cu temperatură mai ridicată la cel cu temepratură mai scăzută.

Este cunoscut faptul că prin *căldură de reacţie* se înţelege căldura degajată sau absorbită într-o reacţie, se măsoară în calorii şi se raportează în general la un mol de substanţă consumată sau formată în reacţie. Cantităţile de căldură se notează cu q. Dacă reacţiile se desfăşoară cu variaţie de volum, cum este cazul când participă gaze, este necesar să se facă distincţia între căldura de reacţie măsurată la presiune constantă (ΔH) şi cea măsurată la volum constant (ΔE). Este de asemenea necesar să se indice temperatura la care s-a realizat măsurarea căldurii de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reacţie, pentru că variază cu temperatura.

Este util să ne reamintim că prin *capacitatea calorică* a unui sistem înţelegem cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura sistemului cu un grad. În conformitate cu cele spuse, capacitatea calorică la presiune constantă şi la volum constant este dată de relaţiile:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \qquad \text{şi} \qquad C_p = \frac{dq_v}{dT}$$

în care dq_p şi dq_v sunt cantităţile infinitezimale de căldură absorbită la presiune constantă, respectiv la volum constant, pentru o variaţie foarte mică, dT, a temperaturii.

Este necesar să definim două proprietăţi ale substanţelor şi anume: energia internă E , care reprezintă cantitatea de energie conţinută într-un mol de substanţă şi entalpia H (conţinut caloric) a unui mol de substanţă care este dată de ecuaţia:

$$H = E + pV \quad (1)$$

Variaţia entalpiei unui sistem chimic, însoţită de o variaţie de volum ΔV, este corelată cu o variaţie a energiei interne în conformitate cu relaţia:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \quad (2)$$

Cum cantitatea de căldură q_p, absorbită de un mol de substanţă la presiune constantă, măreşte entalpia sa cu ΔH, iar o cantitate de căldură absorbită de un mol de substanţă la volum constant măreşte energia sa internă cu ΔE, se poate scrie $q_p = \Delta H$ şi $q_v = \Delta E$.
Introducând în reacţiile de mai sus putem scrie că:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \qquad \text{şi} \qquad C_p = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (3)$$

Căldura de reacţie la presiune constantă (entalpia de reacţie) şi la o anumită temperatură dată este egală cu diferenţa între entalpiile reactanţilor

$$\Delta H = \Sigma H_2 - \Sigma H_1 \quad (4)$$

Căldurile de reacţie sunt funcţie de variaţiile de temperatură, şi anume, fie scad, fie cresc.

Fiind cunoscute relaţiile dintre entalpii şi capacitatea calorică, se pot deduce relaţiile cunoscute cu numele de *ecuaţiile lui Kirchhoff* (1858).

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T2}^{T1} \Delta C_p dT \quad (5) \qquad \text{în care}$$

ΔH_1 şi ΔH_2 sunt căldurile de reacţie, la presiune constantă, la două temperaturi T_1 şi T_2, iar ΔC_p

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este diferența dintre sumele capacităților calorice ale produșilor și reactanților.

Este oportun sa ne amintim conținutul *Principiului II al termodinamicii*, care poate fi enunțat în mai multe moduri și anume: *căldura nu poate trece spontan de la un corp rece la un corp mai cald*, sau un sistem poate produce un lucru în timpul unei transformări numai dacă trece de la o temperatură mai mare T_2, la o temperatură mai mică T_1. O consecință a acestui principiu este aceea ca lucrul maxim ce se poate obține în condiții nereversibile, nu depinde numai de diferența T_2-T_1 și de valoarea absolută a temperaturii T_2. S-a căutat o relație între temperatura T la care are loc schimbul și cantitatea de căldură pierdută sau primită de sistem. De aici necesitatea de a introduce o nouă funcție termodinamică numită *entropie*, S.

Variația entropiei unui sistem într-un proces reversibil este definită prin ecuația:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \qquad (6)$$

în care q_{rev} reprezintă cantitatea de cădură primită sau pierdută reversibil de sistem. La presiune constantă, și tinând cont de relația (3), ecuația devine:

$$dS = \frac{\Delta H}{T} = C_p \frac{dT}{T} \qquad (7)$$

De aici, prin integrare se ajunge la

$$\Delta S = \int_{T1}^{T2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T1}^{T2} C_p d \ln T \qquad (8)$$

Ecuația (8) este de aplicație generală, pentru toate substanțele solide, lichide sau gazoase, la presiune constantă. O ecuație mai simplă, dar mai puțin exactă, poate fi folosită, înlocuind C_p prin valoarea medie C_p, propusă constantă în intervalul de temperatură T_1 și T_2:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_1}{T_2} \qquad (9)$$

Prin dezvoltarea logică a Principiului II al termodinamicii, vom căuta să-l enunțăm calitativ, el referindu-se la lucrul maxim pe care îl poate produce un sistem, în cursul unei transformari de căldură în lucru. Lucrul maxim este produs atunci când transformarea are loc în condiții reversibile.

Se poate defini o altă marime numită *energia liberă Gibbs*, ΔG, sau *entalpia liberă* , primul termen de *energie liberă* fiind cel mai obișnuit, reprezintă aceea parte din conținutul caloric, sau entalpia sistemului, H, care poate servi pentru a produce lucrul maxim.

Între variația energiei libere ΔG, a entalpiei ΔH și a entropiei ΔS, există următoarea relație (valabilă la presiune constantă):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ *(10)*

Cu ajutorul acestei ecuaţii fundamentale a termodinamicii chimice, se poate calcula energia liberă de reacţie a oricărei reacţii chimice a cărei entalpie de reacţie şi entropie de reacţie au fost determinate experimental.

Energia liberă este funcţie de temperatură, iar ecuaţia Gibbs-Helmholtz stabileşte aceasta:

$$\Delta G = \Delta H + T\frac{d(\Delta G)}{dT} \qquad (11)$$

Căldura de reacţie variază cu temperatura, deoarece capacităţile calorice ale reactanţilor şi produşilor variază în mod diferit cu temperatura.

O reacţie termodinamică imposibilă la temperatură joasă ($\Delta G>0$), poate decurge spontan ($\Delta G<0$) la temperaturi înalte.

Ecuaţia (11) este expresia cantitativă a principiului lui Le Chatelier, care poate fi enunţat astfel: *Când se modifică una din condiţiile unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în aşa mod încât să diminueze, atât cât este posibil, modificarea.*

În rezumat, termodinamica ne arată dacă un sistem chimic se află în starea cea mai stabilă posibilă, adica în starea de echilibru, şi în caz contrar ne arată dacă poate sau nu acest sistem să se transforme spontan, în alt sistem.

Termodinamica se ocupă numai de starea iniţială şi finală a sistemelor susceptibile a se transforma şi nu dă nici o informaţie despre natura transformării.

Reacţiile între ioni decurg aproape fără excepţie până la echilibru, la fel şi multe reacţii ale moleculelor covalente la temperaturi înalte.

În multe *reacţii ale moleculelor*, mai ales la temperaturi joase, nu se atinge starea de echilibru şi se obţin sisteme metastabile.

Din totate discuţiile anterioare este evidentă importanţa factorului *temperatură* în tot ceea ce reprezintă procese chimice de dizolvare, cristalizare, precipitare şi altele guvernate de legile termochimiei şi termodinamicii chimice. Acest tip de reacţii sunt cele uzuale în procesele variate care au loc între apă şi mediile minerale prin care aceasta circulă, medii care îşi aduc contribuţia la compoziţia chimică actuală a diferitelor tipuri de ape.

Importanţa temperaturii poate fi sugerată şi prin întreg sistemul de procese de solubilizare a diferiţilor compuşi chimici (vezi capitolul 3.1.3.).

În completare este util să amintim că solubilitatea gazelor în lichide scade cu creşterea temperaturii. Solubilitatea gazelor este măsurabilă prin *coeficientul de absorbţie* (Bunsen, 1857), care reprezintă volumul gazului (redus prin calcul la 0° C şi 1atm.), care se dizolvă în unitatea de volum de dizolvant. Sunt interesante datele din tabelul 19.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Coeficienţii de absorbţie (l gaz/l l apă)

Gaz/ T° C	H_2	N_2	O_2	CO_2
0°	0,017	0,023	0,049	1,71
30°	0,006	0,013	0,026	0,66

Pentru a exemplifica rolul temperaturii consideram necesar să luăm în discuţie şi o serie de fenomene legate de comportarea diferitelor gaze solubilizate în ape. Aşa de exemplu, este evidentă scăderea concentraţiei în oxigen a apelor a căror temperatură creşte (fig.36).

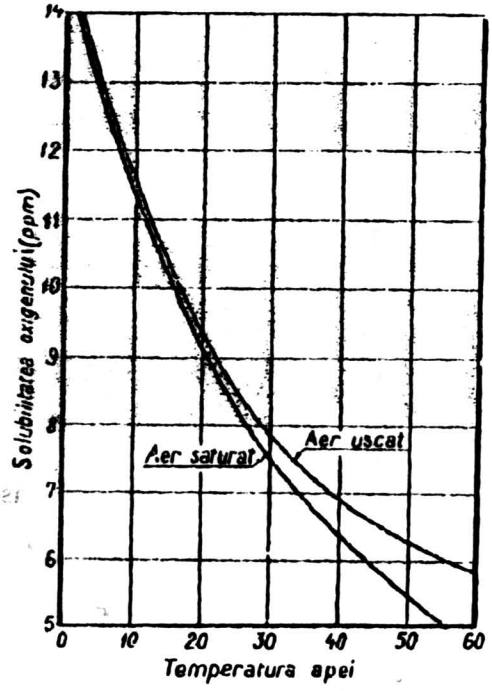


Fig. 36. Solubilitatea oxigenului în apă în contact cu aerul la presiunea de 1 atm (la nivelul mării, aerul conţine 20,99% O_2 în volum) (după T.R. Camp, 1963).

Este consemnată situaţia pentru aer uscat şi pentru aer saturat cu vapori de apă. Această comportare are rol deosebit de important pentru procesele de fotosinteyă. Este cunoscut faptul că aceste procese de degajare a oxigenului se desfăşoară la suprafaţa unităţilor acvatice (lacuri, râuri, mări) şi se transmite prin diverse moduri spre adâncimea bazinelor respective. Degajarea O_2 are loc în urma fenomenelor de fotosinteză care au loc cu consum de CO_2 de către vegetaţia acvatică. Fotosinteza se desfăşoară cu atât mai puternic cu cât temperatura este mai ridicată şi lumina mai puternică. Desfăşurarea maximă are loc în zonele superioare ale bazinelor de apă şi se reduce pe măsură ce adâncimea apei creşte.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fotosinteza este un proces care se desfăşoară cu intermitenţă, în timp ce consumul de oxigen, datorat oxidării materiei organice din ape (fermentaţie, putrezire) ca şi respiraţiei vertebratelor acvatice, este un proces permanent.

Fotosinteza este un proces prin care fiecare grupare de bioxid (dioxid) de carbon (provenit din HCO_3^-) este convertită în materie organică si oxigen

$$CO_2 \xrightarrow{raze\ solare} C_{organic} + O_2$$

Carbonul şi oxigenul nu sunt singurele elemente implicate în fotosinteză, li se mai alătură şi diferite cantităţi de elemente urmă. Fotosinteza reprezintă sursa de hrană pentru plantele situate la suprafaţa bazinelor de apă.

Compoziţia materiei organice din plancton este aproximativ $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1$ (Redfield et al, 1963), ecuaţia generală a procesului poate fi scrisă astfel:

$$106C+16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 122H_2O + 18H^+ + (\text{elemente urmă, energie}) = {}_{06}H_{263}O_{110}N_{16}P_1 + 138O_2$$

Un rol deosebit îl are în balanţa Carbon-Oxigen prezenţa fosforului în apă. În această relaţie bineînţeles că temperatura este aceea care reglează cantitatea de oxigen din apă.

Temperatura este un factor esenţial al activităţii enzimelor în creşterea, dezvoltarea bacteriiilor şi a metabolismului acestora. Din fig. 37 este evident faptul că pe curba de variaţie se detaşează un maxim al ratei de creştere a bacteriilor la o anumită temperatură, după care se înregistrează o scădere abruptă a activităţii enzimelor la o creştere a temperaturii peste valoarea anterioară. Aceasta datorită faptului că enzima se degradează şi nu mai acţionează ca atare.

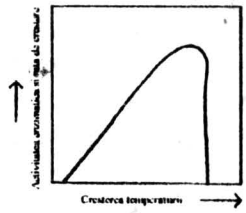


Fig. 37. Activitatea enzimelor funcţie de temperatură – influenţă asupra creşterii şi metabolismului bacteriilor.

Funcţie de temperaturile optime de dezvoltare a activităţii, bacteriile sunt grupate după cum urmează:

bacterii psicofile	-	temperatura < 20°C
bacterii mesofile	-	temperatura 20-40°C
bacterii termofile	-	temperatura > 40°C

Este de menţionat că bacteriile termofile pot să existe până la temperaturi care uneori pot atinge sau chiar depăşi 80°C.

Pentru a avea o imagine cât mai completă în ceea ce priveşte rolul temperaturii în diferitele procese implicate în explicarea chimismului actual al apelor, vom lua în discuţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

procesele de alterare a rocilor carbonatice la suprafaţa Pământului care se realizează sub acţiunea apelor de precipitaţie încărcate cu CO_2. Este de menţionat faptul că procesul se desfăşoară în condiţiile în care concentraţia m_{CO_2} de CO_2 dizolvat în apa de precipitaţie este proporţională cu P_{CO_2}, adică presiunea parţială a CO_2 în atmosferă.

Sinteza datelor determinate pentru temperaturi variind între 0°C şi 25°C sunt cuprinse în diagrama de variaţie a concentraţiei de Ca funcţie de concentraţia CO_2 în atmosferă – presiunea parţială a acestuia (fig.38).

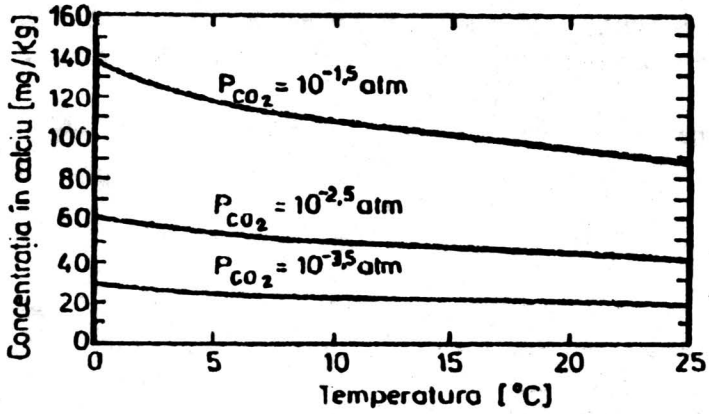


Fig.38. Concentraţia calciului în apa saturată în calcit funcţie de temperatură şi de presiunea parţială a CO_2 atmosferic

Aşa cum rezultă din această diagramă, solubilitatea calcitului creşte spre temperaturi mai joase şi presiuni parţiale ale CO_2 atmosferic mai ridicate. Astfel, la o presiune parţială a CO_2 de $10^{-1,5}$ atm de 100 de ori mai mare ca valoarea reală actuală din atmosferă, concentraţia în calciu ajunge la 87 mg/kg la 25°C faţă de 19 mg/kg la 0°C.

Deasemenea, la 25°C, în condiţiile presiunii normale a CO_2 atmosferic şi anume la $10^{-3,5}$ atm, concentraţia este de numai 19 mg/kg.

Domeniile în care temperatura este implicată ca factor cu influenţă esenţială sunt variate şi pe parcursul lucrării exemplele vor fi numeroase.

3.2.2. PRESIUNEA

Alături de temperatură, presiunea este un factor fizic esenţial în tot ceea ce se înţelege prin procese cu participare majoră în realizarea compoziţiei chimice a apelor din diferite medii acvatice.

Cu adâncimea, presiunea creşte substanţial, astfel că la o adâncime de 1km coloană de rocă se ajunge la aproximativ 250-300 atm, iar la 1km coloană de apă la 100 atm.

Presiunea îşi spune cuvintul atunci când se discută solubilităţile diferiţilor compuşi solizi în apă. Astfel, solubilitatea carbonatului de calciu creşte cu 7,5% când presiunea creşte de la 1 atm la 100 atm. Pentru sulfatul de calciu – $CaSO_4$ – anhidrit în aceleaşi condiţii de variaţie a presiunii îi creşte solubilitatea cu 7,7%, iar dacă este vorba de gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, creşterea este de numai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5,7%. La CaF_2 solubilitatea creşte cu 3,3%, şi exemplele sunt numeroase.

Este obligatoriu să discutăm variaţiile de solubilitate ale diferiţilor compuşi ţinând cont de variaţiile simultane ale temperaturii. Datele cuprinse în tabelul 20 evidenţiază cele afirmate.

Tabelul 20

Solubilitatea $CaSO_4$ funcţie de presiune

Presiune kg/cm^2	$CaSO_4$ g/100g soluţie		
	30°C	40°C	50°C
1	0,25	0,22	0,19
500	0,38	0,37	0,45
1000	0,84	0,70	1,00
2000	1,44	1,30	1,70
3000	1,90	2,10	3,00

Este uşor de observat că la temperatură constantă, solubilitatea $CaSO_4$ creşte substanţial cu creşterea presiunii. Am luat ca exemplu comportarea $CaSO_4$ din două motive, pentru că este un compus obişnuit în fenomenele naturale care au loc la traversarea rocilor de către diferite tipuri de ape şi pentru că acest compus se caracterizează prin aceea că solubilitatea sa în apă creşte până la o anumită valoare a temperaturii pentru ca apoi să scadă evident cu creşterea acesteia la condiţiile presiunii de 1 atm.

Presiunea este un factor esenţial în procesele de solubilizare a gazelor în lichide. Este cunoscut faptul că 1 litru de apă la 20°C şi 1 atm dizolvă 19cm^3 de aer. Solubilitatea gazelor în lichide creşte cu creşterea presiunii şi scade când temperatura se ridică (subcapitolul 3.2.1.).

Cele afirmate sunt în concordanţă cu *legea lui Henry* /1803) - masa unui gaz care se dizolvă, la temperatură constantă, într-un volum dat de dizolvant, este proporţională cu presiunea gazului. Dacă în locul dizolvării unei substanţe gazoase unice este vorba de dizolvarea unui amestec de gaze, trebuie înlocuită în statuarea de mai sus, expresia presiunii gazului prin presiunea parţială a gazului.

Legea lui Henry se aplică pentru fiecare gaz în parte, independent de presiunile celorlalte gaze.

Coeficienţii de absorbţie ai gazelor dizolvate sunt proporţionali cu concentraţia molară a gazelor în soluţie (subcapitolul 3.2.1). De aici se poate deduce că volumul fiecărui gaz dizolvat, la 0°C şi 1 atm în unitatea de volum de dizolvant, este proporţională cu produsul a • p, în care a = coeficientul de absorbţie iar p = presiunea parţială a gazului.

Exemplificăm cele de mai sus pentru apa în care este dizolvat aerul, aer care are ca gaze principale componente N, O şi Ar, la care presiunile parţiale sunt:

$P_N = 0,78$ At

$P_O = 0,21$ At

$P_{Ar} = 0,01$ At

Astfel, volumele de gaze, din aerul dizolvat de 1 litru (1000 cm^3) de apă la 0°C şi 1 At vor fi în conformitate cu tabelul 18.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Azot – 1000 x 0,023 x 0,078 = 18,72 cm^3 = 63, 3%
Oxigen – 1000 x 0,049 x 0,021 = 10,29 cm^3 = 34,9%
Azot – 1000 x 0,053* x 0,001 = 0,53 cm^3 = 1,8%

volumul gazului dizolvat = 29,54 cm^3

* = *coeficientul de absorbţie al argonului*

După cum se vede, datorită coeficienţilor de absorbţie diferiţi ai celor trei gaze, apa conţine dizolvat în ea aer mai bogat în oxigen ca aerul atmosferic şi mai sărac în azot.

Pentru a avea o imagine reală a capacităţii de solubilizare a apei asupra diferiţilor compuşi gazoşi, este necesar să privim procesul permanent în ideea că cei doi factori fizici esenţiali – temperatura şi presiunea – au o acţiune antagonică. Astfel, de exemplu, solubilitatea metanului în apă, la o adâncime de 2000-3000 de metri, creşte datorită presiunii de aproximativ 10 ori faţă de suprafaţă. Dacă temperatura apei creşte de la 0°C la 90°C solubilitatea sa scade de 3-4 ori. Astfel, s-a calculat că, la o adâncime de 4000-5000m, unde temperatura poate să atingă 120-180°C, iar presiunea poate ajunge la 300-400 atm, 1 litru de apă poate să solubilizeze 5-6 litri de CH_4.

Multe substanţe, mai ales săruri, formează cu apa combinaţii cristalizate numite hidraţi, conţinând apă de cristalizare, ca de exemplu:

- sulfatul de sodiu - decahidrat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – mirabilit
- sulfatul de magneziu heptahidrat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – epsonit
- sulfatul de calciu – dihidrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – gips

Multe săruri cristalizează din soluţiile lor apoase, când variază temperatura, cu un conţinut de apă de cristalizare deosebit.

Astfel, clorura de calciu, $CaCl_2$, formează cristale cu 6, 4, 2 şi 1 H_2O. Toţi aceşti hidraţi au solubilităţi deosebite, în domeniile de temperatură în care sunt stabili.

Sulfatul de sodiu cristalizează din soluţii concentrate la temperaturi sub 32,383° C, cu 10 molecule de apă de cristalizare $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Deasupra acestei temperaturi cristalizează numai sulfatul de sodiu anhidru Na_2SO_4. La temperatura de 32,383° C sunt în echilibru: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Na_2SO_4, soluţia saturată şi vaporii de apă. Solubilitatea sulfatului de sodiu este cea mai mare la această temperatură, după cum se observă şi din datele cuprinse în tabelul 21.

Tabelul 21

Solubilitatea Na_2SO_4 în apă funcţie de temperatură

° C	0	10	20	30	32,383	35	40	50	100
g Na_2SO_4 în 100g soluţie	4,5	8,2	16,1	28,9	33,2	32,1	32,5	31,8	29,6

Dacă se trasează curba de solubilitate a sulfatului de sodiu în apă funcţie de temperatură , se observă că la 32,383° C şi o concentraţie de 33,2 %, apre o discontinuitate. Acest punct poate fi interpretat ca punct de intretăiere a curbei de solubilitate a $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ cu cea a Na_2SO_4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Când sarea formează mai mulţi hidraţi, vor apare mai multe asemenea funcţii de discontinuitate în conformitate cu numărul de hidraţi. În figura 39 sunt prezentate solubilităţile mai multor asemenea compuşi.

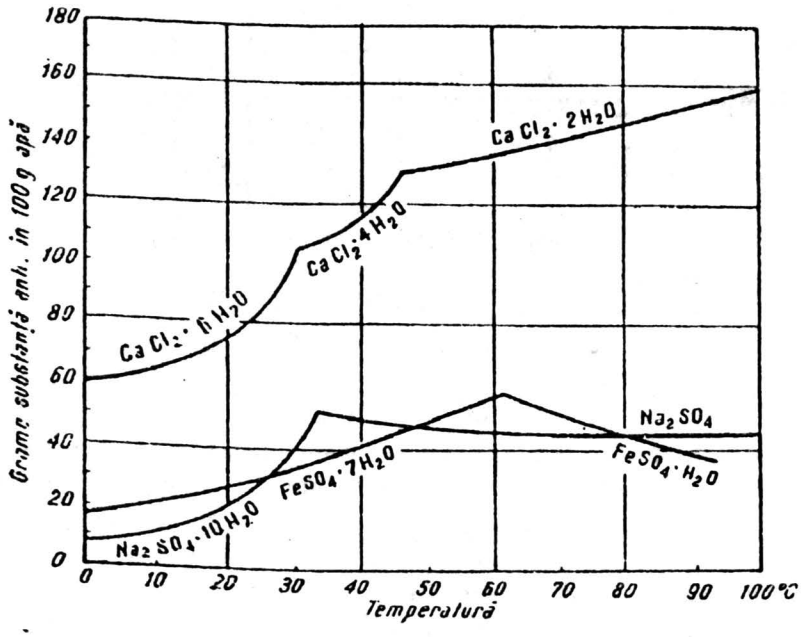


Fig. 39. Curbele de solubilitate ale clorurii de calciu, sulfatului de sodiu şi sulfatului feros

Presiunea de vapori a hidraţilor. Când o sare formează mai multi hidraţi, hidratul cel mai bogat în apă este stabil la temperatura cea mia joasă. Prin încălzire el pierde apa, trecând în hidraţi mai săraci în apă şi, în sfârşit, în sare anhidră.

La temperatură constantă, fiecare hidrat are o presiune de vapori constantă. Pentru exemplificare vom lua sulfatul de cupru care formează trei hidraţi şi anume:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$
$CuSO_4 \cdot H_2O$

Dacă într-un vas închis, prevăzut cu un manometru şi menţinut la o temperatură de 78° C se introduce o soluţie saturată de $CuSO_4$ şi pentahidrat de Cu, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, presiunea măsurată este de 290 mmHg. Evacuând vaporii formaţi, presiunea se menţine constantă până ce a dispărut ultima urmă de lichid din vas. La dispariţia totală a apei, presiunea scade la 235 mm Hg, care este presiunea de vapori a pentahidratului.

Această presiune se menţine constantă până ce a dispărut întreaga cantitate de pentahidrat (prin îndepărtarea vaporilor). În acest moment presiunea scade brusc la 145 mm Hg, care este presiunea de vapori a trihidratului, un salt similar petrecându-se şi la dispariţia trihidratului. (fig.40).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

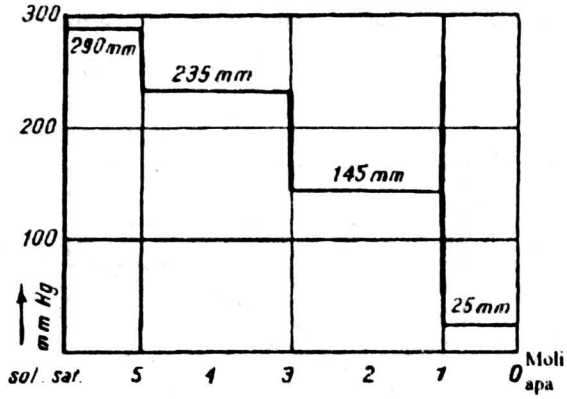


Fig. 40. Presiuni de vapori ale hidraţilor sulfatului de cupru la 78° C

Am luat în discuţie aceste procese pentru a avea o imagine asupra fenomenelor, des întâlnite, de pierdere a apei de cristalizare a unor minerale prin contactul acestora cu ape de diferite tipuri, la adâncimi care aduc creşteri de temperatură şi presiune care le vor favoriza.

Astfel, uzual, formaţiuni geologice purtătoare de anhidrit, la orizonturi mai adânci sunt traversate de ape purtătoare de sulfaţi – în acest mod este favorizată trecerea anhidrit-gips, deci cu consum de apă, de aici, apele vor prezenta o mineralizaţie totală crescută.

Fenomenele de sens invers pot apare când mineralele cu apă de cristalizare, pierd această apă, este cazul formaţiunilor cu mineralizaţii $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ traversate de ape cu caracter cloro-sodic şi cu temperaturi în jur de 30° C. În această situaţie se formează Na_2SO_4 cunoscut sub numele de tenardit. Asemănător este procesul de pierdere a apei de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – epsonit la întâlnirea cu ape clorocalcice şi cu temperaturi ce depăşesc 25-30° C, ca urmare apar minerale anhidre – $CaSO_4$ – anhidrit şi $MgCl_2$.

Prin aceste procese de pierdere a apei se realizează o creştere a cantităţii de solvent implicat în proces şi ca atare o micşorare a mineralizaţiei totale şi/sau o schimbare a tipurilor de săruri solubilizate.

Acest tip de procese este cunoscut şi cu numele de *deshidratarea rocilor în zonele interne* – fenomen cu caracter pregnant datorat unor factori fizici (temperatura şi presiunea) şi cu implicaţii evidente în schimbarea chimismului apelor.

3.2.3. TIMPUL ŞI SPAŢIUL

Pentru început, considerăm oportun să arătăm că factorul timp are o intervenţie permanentă în procesele care stau la baza realizării chimismului apelor actuale, prin faptul că solventul, constituit din apă, acţionează asupra mediului traversat, cu care intră în reacţie nu instantaneu ci pe parcursul unei anumite perioade de timp. Din această cauză reacţiile chimice, solubilizările, sunt mai puternice sau mai slabe funcţie de durata de interacţiune apă (soluţie apoasă) – mediu de contact.

Exemplele din diferitele procese naturale, credem că vor fi edificatoare.

Dacă urmărim dizolvarea silicaţilor vom constata că în soluţie creşte concentraţia în silice pe măsură ce procesul se desfăşoară un timp mai mare. Astfel, s-a urmărit solubilizarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

feldspatului potasic la un pH = 4 şi se observă că procesul se desfăşoară în confromitate cu o lege parabolică ce guvernează relaţia concentraţa de SiO_2 – timp (fig.41).

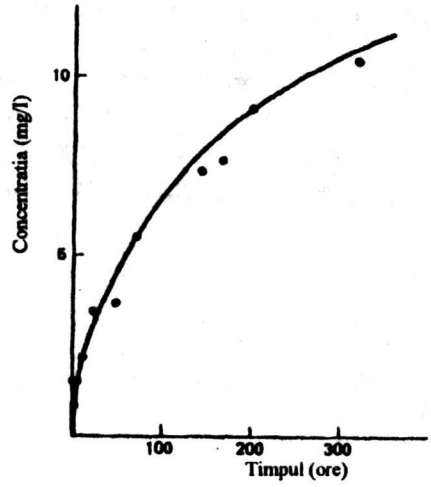


Fig.41. Solubilitatea feldspatului potasic la pH = 4 (legea parabolică concentraţia SiO_2 – timp)

Este evident faptul că, cu cât apele stau în contact mai mult timp cu materialul traversat (spălat) cu atât se încarcă cu o cantitate mai mare din elementele materialului respectiv. Această concluzie este necesar să o completăm cu încă o condiţie şi anume, cantitatea de material, de un anumit tip, care urmează a fi spălat. Este cazul următor, şi anume, comportarea la fenomenele de solubilizare a soluţiilor din solurile formate pe cenuşi vulcanice din zona Wyoming (SUA). În această zonă cenuşile sunt cu chimismul unor sticle riolitice, iar solul are o grosime în jur de 20cm. Este interesantă legea de extragere – de dizolvare a Al şi Fe funcţie de timp (fig.42)

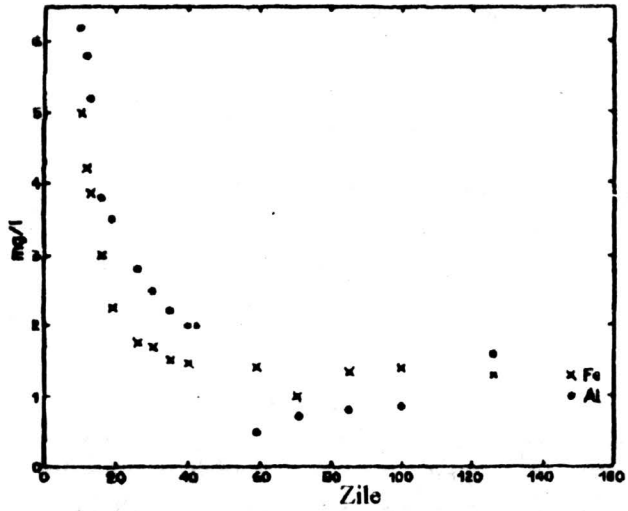


Fig.42. Dizolvarea Al (*) şi a Fe (x) – concentraţia este funcţie de timp (după Antweiler şi Drever, 1983)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Determinările în cazul dat sunt mult mai profund realizate, cele două elemente sunt în corelaţie directă cu materia organică din sol şi prezintă lipsă de corelaţie cu silicea existentă în soluţiile apoase analizate.

Pentru a avea o măsură mai sigură asupra influenţei timpului asupra capacităţii de reţinere a diferitelor elemente s-au făcut numeroase experimente, deosebit de interesant fiind cel al lui MacKenzie et al (1968). Aceştia au urmărit capacitatea de reţinere a silicei din apele de mare de către mineralele argiloase. Măsurătorile au fost făcute pe ape sărace în silice şi pe ape bogate în silice (fig.43).

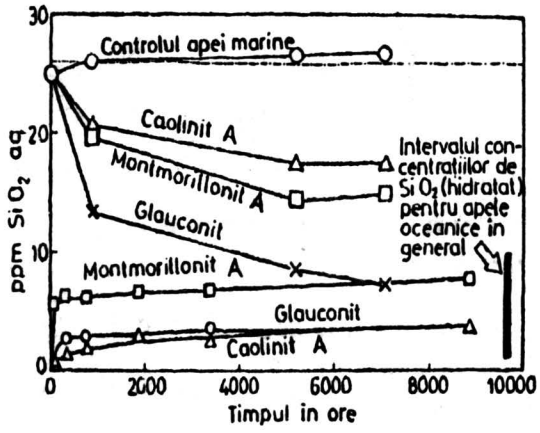


Fig.43. Concentraţia de silice dizolvată funcţie de timp pentru mineralele silicatice în apă de mare – Probele sunt de 1g (< 62 μ) în 200 ml apă săracă în silice (0,03 ppm) şi pentru apă de mare bogată în silice (pornind de la 25 ppm) la temperatura de 20°C. Linia întreruptă arată concentraţia de SiO_2 în apa mării în echilibru cu un silicat de magneziu hidratat la pH constant pentru tot experimentul.

Creşterea conţinutului în SiO_2 în apa săracă în silice şi descreşterea conţinuturilor în SiO_2 în apele bogate în silice este frapantă, şi i-a făcut pe autori să concluzioneze că silicaţii ar exercita un control important asupra concentraţiei silicei din oceane. Această problemă este mai complexă şi nu ne propunem să o rezolvăm la acest capitol.

Esenţial de reţinut este faptul că timpul cât apele acţionează asupra unei formaţiuni geologice de o anumită compoziţie chimică va influenţa substanţial atât cantitatea de elemente care trece din minerale în apă cât şi în sens invers (vezi schimbul ionic).

Factorul timp este necesar să îl discutăm în sensul timpului de contact între rocă şi apă. Acest factor este, însă, influenţat de o serie de factori care decurg din caracterele rocii (permeabilitatea) dar şi din condiţiile locale de drenaj a soluţiei apoase. Astfel, dacă permeabilitatea rocii este ridicată, contactul apă-rocă se realizează în timp scurt şi din această cauză fenomenele de solubilizare a compuşilor din rocă se realizează cu intensitate redusă, la fel şi schimbul de elemente de sens contrar. Dacă însă roca are permeabilitate redusă, contactul apă-rocă se realizează pe timp îndelungat, datorită vitezei reduse cu care se desfăşoară circuşaţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

apei prin porii rocii. Rol însemnat în mărirea timpului de contact între apele de precipitaţie şi produsele care participă la formarea solului îl are tot ceea ce formează vegetaţia dezvoltată pe solul respectiv.

Este evident faptul că factorul timp, ca de fapt şi ceilalţi factori, este necesar sa-l privim în contextul general al procesului luat în discuţie.

Spaţiul ca factor de interes în stabilirea chimismului apelor, credem că este uşor de intuit. Vom discuta o serie de situaţii reale, privind efectul acestui factor în discutarea actualei compoziţii chimice a diferitelor acvifere. Ne vom referi la o serie de schimbări de chimism ale apelor, funcţie de distanţele (pe orizontală sau verticală) la care se găsesc principalele formaţiuni geologice care-şi pun amprenta asupra compoziţiei acestora.

Este interesant să urmărim modul în care este reflectată de către apele subterane prezenţa unei acumulări de cupru şi zinc spălată de acestea (fig.44).

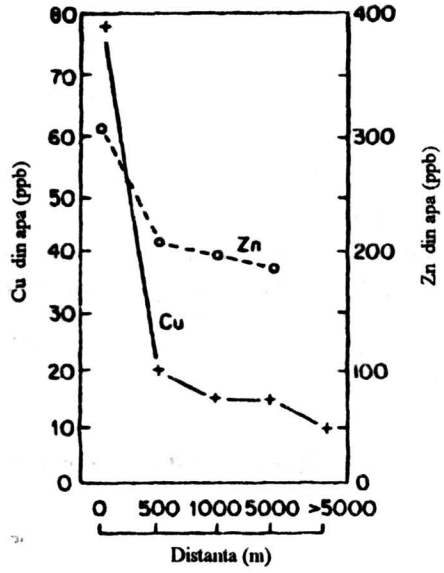


Fig.44. Variaţia conţinuturilor de Cu şi Zn în apele subterane funcţie de distanţele faţă de acumulare (Asia Centrală) (după Ginzburg, 1960).

Este evident că pentru ambele elemente se observă o diminuare a conţinuturilor în apă pe măsură ce ne depărtăm de sursă. Pe aceeaşi linie se înscrie şi situaţia descrisă la cap. 3.1.2. – tabelul 10. Este evident că apele de izvor situate la distanţă de 200m de mineralizaţia de cupru conţin 0,06 mg/l Cu, iar cele de la distanţe de 200m numai 0,03 mg/l Cu. La fel, dacă urmărim problemele legate de schimbul cationic 3.1.5. – fig.33 vom observa că fenomenul depinde de suprafeţe solide care prezintă această capacitate de schimb cationic.

Un alt exemplu, credem edificator, este urmărirea provenienţei clorului în apele fluviatile. Astfel, s-a ajuns la concluzia că o bună parte din clorurile întâlnite în fluvii provin din bazinele oceanice şi au fost ciclate prin atmosferă şi aduse prin sistemul de precipitaţii. Astfel, Mairs (1967) a arătat că proporţia de clor în lacurile din statul Maine scade de la valori de 10 ppm, aproape de coastă, la sub 1ppm, la vreo 240km în interiorul uscatului. Provenienţa clorului este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pusă pe contul transportului său dinspre Atlantic.

Date recente ne arată că în zona zăcămintelor din Carpaţii Orientali, activitatea de explorare şi exploatare a dus la apariţia unor conţinuturi de U mai ridicate în apele din zonă.

Astfel, apele din apropierea galeriilor prezintă conţinuturi de 200ppb U, apele din zonă ce se găsesc la 1500m depărtare numai 20-40ppb U, iar cele de la 3000m depărtare de galerii 3ppb U.

Menţionăm că fondul în U este în ape de 0,2ppb, iar conţinutul maxim admis de normele de protecţia mediului din România în apele potabile de 21ppb U.

La fel, dacă se urmăreşte impactul activităţii unei rafinării de petrol asupra apelor din zonă, putem arăta că în legătură cu Petrotel Lukoil s-au făcut determinări pentru numeroşi compuşi poluanţi şi este interesantă comportarea H_2S în ape.

Astfel, apele subterane din zonă, cercetate cu foraje , au arătat că în zona sat Pantazi, mai depărtată de rafinărie, conţinuturile sunt de 0,002mg/m^3, iar în zona Mihai Bravu, mai apropiată de rafinărie, conţinuturile sunt mai ridicate. Determinările sunt realizate pe probe colectate la aceeaşi dată calendaristică. Ambele conţinuturi depăşesc normele admise care sunt numai de 0,0015 mg/m^3.

Este de înţeles faptul că exemplele de acest tip sunt numeroase şi pe parcursul lucrării le vom aminti.

3.3. FACTORII FIZICO-GEOGRAFICI

Această categorie de factori adesea sunt consideraţi ca fiind factori ce depind de variaţiile mediului în care se desfăşoară producerea schimbării chimismului apelor.

3.3.1. RELIEFUL

Acest factor influenţează conţinuturile în diferite elemente ale apelor prin durata (timpul) de contact apă/formaţiune geologică. Este evident că, pantele abrupte favorizează cursuri de apă de tip torent, situaţie în care acţionează cu precădere alterarea mecanică, timpul de contact apă/rocă este redus şi solubilizarea ca fenomen are intensitate redusă. Ca rezultat apa antrenează mult material solid, grosier, iar chimismul reflectă cu slabă intensitate chimismul rocii traversate. Relieful lin, puţin accidentat favorizează reacţiile care se desfăşoară la contactul apă/roca, apa oglindind în mai mare măsură, prin chimismul său, compoziţia chimică a rocii traversate. Bineînţeles, este destul de greu să realizăm ponderea schimbării chimismului apelor în legătură cu relieful, fără să avem o monitorizare perfectă privind schimbările de rocă din zonă, cu atât mai mult cu cât este ştiut că variaţiile mari de relief sunt în strânsă legătură cu diferenţele mari care apar în structura geologică a zonei.

Cu greutăţile de rigoare enumerate, vom căuta să discutăm o serie de cazuri în care se pot distinge legăturile dintre relief şi chimismul apelor (soluţie şi material solid antrenat).

Este interesant să urmărim dacă se poate stabili o relaţie între înălţimea medie a continentelor şi debitul total de sedimente determinat la nivel continental.

Date complete pe această problemă ne-a furnizat Holeman (1968) sintetizate în diagrama din fig. 45.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

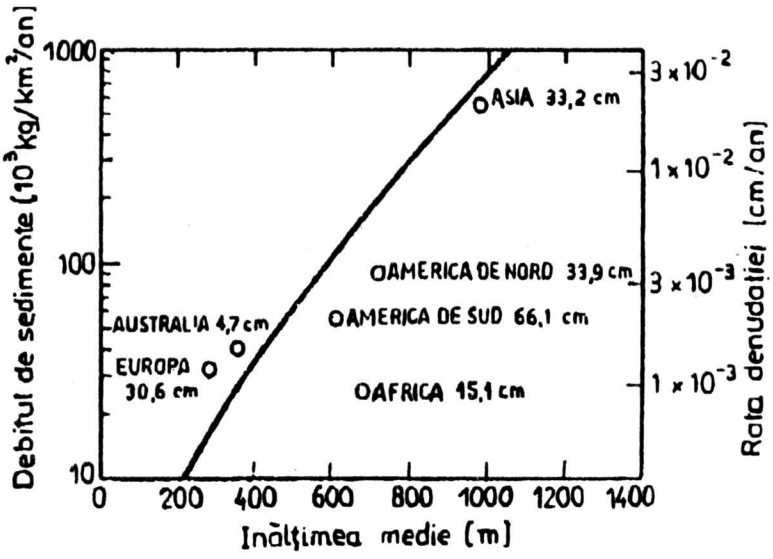


Fig.45. Relaţia dintre debitul total de sedimente şi înălţimea medie a continentelor, indicând şi scurgerea anuală pentru fiecare continent.

Se observă o corelaţie destul de bună între debitul de sedimente şi înălţimea medie a continentelor. Asia, continentul cel mai înalt, este şi cel mai puternic erodat. Europa, continentul cel mai jos, este penultimul ca rată de eroziune. Doar Africa este în afara curbei care indică cea mai bună corelare. Aceasta s-ar putea datora faptului că Africa prezintă o arie foarte largă de deşert, scurgeri anuale mici şi o topografie destul de liniştită.

Autorul consideră că potrivirea foarte bună a poziţiei Australiei se poate datora întâmplării, date fiind informaţiile reduse despre această zonă.

Am luat acest exemplu pentru a demonstra că factorul *relief* este foarte greu să-l discutăm scoţându-l din complexitatea pe care o reprezintă factorii de mediu în totalitate.

3.3.2. CLIMA

Principalele elemente climatice sunt precipitaţiile şi temperatura. Precipitaţiile sunt acelea care influenţează chimismul apelor pentru că dacă acestea sunt la un volum mare, cantitatea de substanţe dizolvate descreşte,dar masa totală a solidelor dizolvate pe unitatea de timp creşte. În general, acţiunea de dizolvare a apei de ploaie scade, datorită faptului că timpul de contact între apă şi rocă este mic. Temperatura este aceea care determină raţia reacţiilor chimice şi rata de descompunere a materiei organice.

Efectul *temperaturii* este cel care face ca apa, la temperaturi ridicate să suporte o evaporare substanţială, iar la scăderea acesteia să se ajungă la procesul de îngheţ.

În acest sens putem să arătăm că în zonele cu gheţari veşnici, variaţiile de temperatură în zonele marine şi oceanice fac să se atingă o serie de condiţii de saturare a apelor datorată de această dată scăderii temperaturii. Astfel, în inetrvalul de temperatură -1,8°C ÷ -8,2°C apele se saturează cu $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ care începe să se depună; la –23°C începe separarea clorurilor NaCl $\cdot 2H_2O$ la –36° C se depune $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ şi KCl; la –55° C se depune $CaCl_2$, iar sub această

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatură se depune masa tuturor celorlalte săruri dizolvate în apa oceanică.

Scăderea temperaturii soluţiilor influenţează solubilitatea compuşilor şi în intervale mai puţin spectaculoase. Astfel, dacă temperatura soluţiei scade de la 40° C la 7° C solubilitatea pentru $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ scade de 7 ori, iar Na_2CO_3 de 9 ori.

Am detaliat situaţia în care saturarea soluţiilor cu săruri este în legătură cu scăderea temperaturii acesteia, în timp ce în formarea evaporitelor, fenomen mult mai cunoscut, saturarea în compus solid se datorează îndepărtarii (evaporării) solventului din soluţie prin creşterea substanţială a temperaturii.

Este cunoscut faptul că în acest tip de procese, depunerea sărurilor se realizează în sens invers solubilităţii acestora.

Exemplele de acest tip sunt numeroase şi vor fi discutate pe parcursul lucrării noastre.

Precipitaţiile reprezintă un factor major în cadrul climei. Acţiunea acestora constă în aportul propriu-zis de apă casre participă în procesele naturale, dar repreyintă şi o sursă de elemente şi compuşi pe care îi dobândeşte în urma traversării atmosferei, încărcată diferit funcţie de zona luată în discuţie.

Astfel, au fost realizate numeroase determinări cu privire la mineralizaţia apei din precipitaţii din diferite zone de pe Pământ. De exemplu, pe teritoriul fostei URSS au fost determinate mineralizări de la 6,4 la 2096 mg/l. În zona europeană a fostei URSS, sărurile aduse de apele de precipitaţii sunt de ordinul a 50-80 $t/km^2/an$. În nouă oraşe industralizate din SUA s-au determinat $240t/km^2/an$, în Anglia 360 $t/km^2/an$. Determinări în insula Sahalin au arătat că sunt aduse 17-20 $t/km^2/an$, din care carbonaţi (HCO_3^-, CO_3^{2-}) 6-7t; Cl 1-2t; SO_4 2-2,5t; Na 3-3,5t; Mg 0,5t. Exemplele de acest tip sunt numeroase şi variate.

Precipitaţiile influenţează, prin cantitatea cu care se manifestă, o serie de procese de formare a anumitor minerale participante la constituţia soluţiilor. Pe această linie dispunem de numeroase determinări în zone cu formaţiuni geologice dintre cele mai diferite.

Astfel, formarea mineralelor argiloase funcţie de regimul precipitaţiilor este în general în concordanţă cu predicţia termodinamică. Gibbsitul se formează când soluţiile sunt extrem de diluate, caolinitul când soluţiile sunt diluate, iar smectitul preferă soluţiile foarte concentrate.

Acest mod de formare a mineralelor argiloase este în concordanţă cu situaţia reală determinată în solurile cu asemenea minerale, formate atât pe contul rocilor acide cât şi bazice, fig.46.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

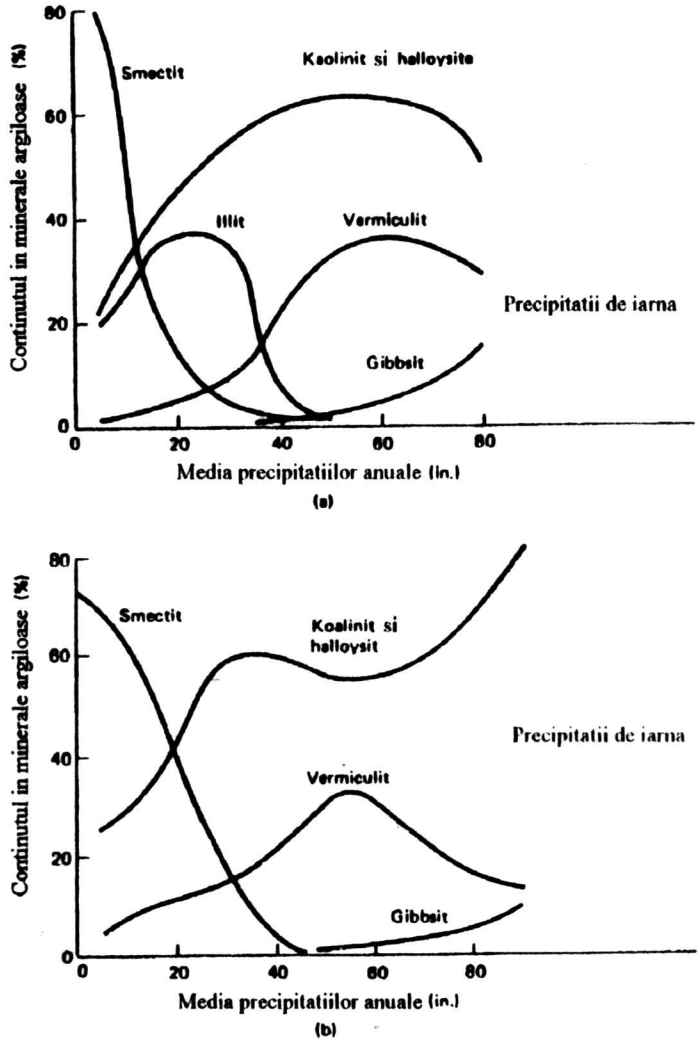


Fig.46. Compoziţia mineralelor argiloase din soluri formate pe roci magmatice acide (a) şi bazice (b) în California (Barshad, 1966).

Aceeaşi relaţie între compoziţia mineralogică a solurilor şi precipitaţiile din zonă este evidentă şi pentru cazul zonei Hawaii, zonă cu climat umed (fig.47).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

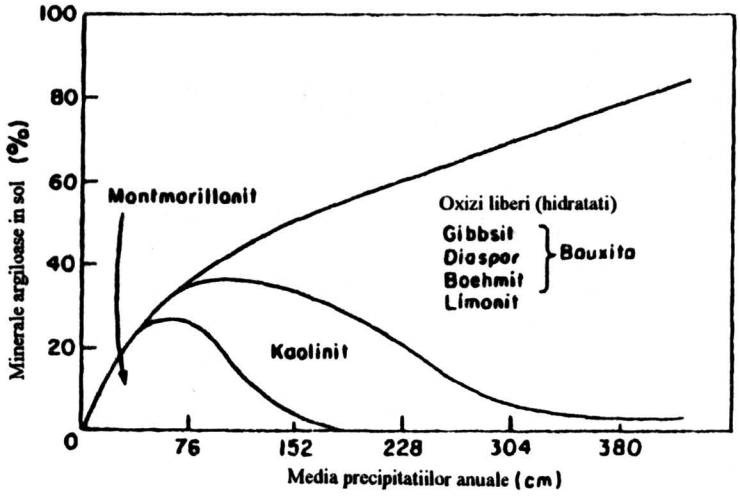


Fig.47. Compoziţia mineralogică a soluţiilor funcţie de precipitaţii – Hawaii (Scherman, 1952).

Se observă că şi în această situaţie, montmorillonitul preferă soluţiile mai concentrate, caolinul pe cele mai diluate, iar gibbsitul ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), diasporul ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), boehmitul (.....) şi limonitul ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) apar în condiţii de precipitaţii masive, dar preferă soluţiile foarte diluate.

Apa din precipitaţii acţionează ca un factor activ în procesele de alterare a formaţiunilor geologice, de solubilizare a elementelor acestora, şi prin intermediul pH-ului pe care îl deţin. Este cunoscut faptul că, în mod normal, pH-ul apei de ploaie este în apropierea valorii de 6. O atentă observare a variaţiei acestui parametru a dovedit că în zonele puternic industrializate ph-ul acestor ape de ploaie este net modificat şi prezintă valori mai acide. De ce în zonele industrializate? Scăderea pH-ului este în special în legătură cu conţinuturile ridicate de SO_2 din atmosferă, datorate, cu precădere, activităţii antropogene (arderea combustibililor fosili, transporturi, distilarea petrolurilor, metalurgia minereurilor de sulfuri şi altele).

Cele afirmate sunt concludente, dacă observăm harta Europei cu indicarea pH-ului mediu anual al apei de ploaie în anul 1985 (fig.48).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fig.48. Valorile medii anuale ale pH-ului apei de ploaie în Europa – anul 1985 (după Schaug et al., 1987)

Valori reduse ale pH-ului până la 4,1 ; 4,2 sunt determinate în Scandinavia, obişnuit valori de 4,3 inregistate în Germania şi Polonia.

Valori ale pH-ului mai puţin scăzute apar în vestul Angliei, Spania, sudul Franţei, Italia. Această comportare a pH-ului este necesar să fie privită şi în strânsă legătură cu marile direcţii de circulaţie a aerului datorate vecinătăţii marilor masive oceanice.

Din cele arătate în legătură cu factorii climatici, este evidentă influenţa acestora asupra chimismului apelor de toate tipurile, bazine marine şi oceanice, ape curgătoare, lacuri, ape subterane, în diverse perioade de timp.

3.3.3. ALTERAREA ŞI ALTE PROCESE SUPERFICIALE

Zona de contact dintre atmosferă şi suprafaţa Pământului este foarte activă din punct de vedere chimic. Aici se fixează carbonul, azotul şi apa şi este eliberat oxigenul. Respiraţia vieţuitoarelor şi putrefacţia materiei organice duc la reacţii inverse.

Apa din precipitaţii, alături de aerul atmosferic, participă cu acţiune intensă în procesele de dizolvare a mineralelor din roci sau catalizează o serie de reacţii chimice la acest nivel. Ca o rezultantă totală a acestei acţiuni, anumite cantităţi de CO_2, H_2O, N_2 şi probabil O_2 sunt îndepărtate din atmosferă. Ritmul de eliminare a acestora din atmosferă este complicat de numeroşi parametri biologici, chimici şi fizici.

În continuare vom căuta să descriem cele mai importante procese care se desfăşoară la nivelul suprafeţei Pământului, cu indicarea rolului jucat de: aerul atmosferic, apa din precipitaţii şi tipul de formaţiune geologică (prin intermediul compoziţiei mineralogice) supusă transformărilor fizico-chimice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3.3.1. Reacţii de dizolvare simplă

Acest tip de procese are loc în situaţii destul de puţin numeroase şi presupune o simplă solubilizare a mineralelor. Cuarţul se poate solubiliza în acest mod. La 25° C, solubilitatea sa este de 6 ppm. Conţinuturile mult mai ridicate în acest compus atât a apelor subterane cât şi a râurilor, dovedeşte că cea mai mare parte a acestuia nu este în legătură directă cu solubilizarea directă a cuarţului, ci este legată de procesele de alterare a celorlalţi silicaţi, cu precădere a feldspaţilor şi trecerea lor în minerale argiloase.

Mineralele evaporitice de tipul halitului (NaCl), anhidritului ($CaSO_4$) şi gipsului ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) suferă o solubilizare simplă. NaCl prezintă o solubilitate de 356 şi respectiv 391g/l de apă la 0° C şi la 100° C.

Într-o regiune cu scurgere prin reţeaua hidrografică egală cu media mondială de 31 cm (coloană de apă)/an, iar apa este saturată cu NaCl, rata eroziunii unui afloriment de halit este în jur de $11 g/cm^2 \cdot an$, ceea ce reprezintă un ritm de eroziune cu trei ordine de mărime superior rocilor silicatate. În cazul anhidritului şi al gipsului, care se găsesc în apele subterane şi de suprafaţă la conţinuturi de 2-3 g/l de apă, într-o zonă cu o scurgere de 30 cm/an, ritmul de eroziune este numai cu un ordin de mărime superior ratei normale de eroziune.

Este justificată prezenţa acestor minerale în aflorimente numai în regiuni aride, unde ritmul de eroziune al formaţiunilor geologice este asemănător cu ritmul lor de solubilizare.

Solubilizarea se realizează în conformitate cu reacţiile:

$$NaCl \xleftrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$$

$$CaSO_4 \xleftrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

Acest tip de reacţii nu duc la apariţia de ioni liberi de hidrogen (H^+) şi din această cauză sunt independente faţă de pH.

3.3.3.2. Reacţii de oxidare

Oxigenul liber are un rol foarte important în procesele în care sunt implicate minerale constituite din elemente care se găsesc în stare redusă. Este cazul cu Fe^{2+} şi cu S^{2-}, care formează sulfurile de tip pirită, marcasită (FeS_2) pirotină ($Fe_{1-x}S$). Rezultatul acţiunii oxigenului dizolvat în ape face posibilă apariţia acidului sulfuric (H_2SO_4), un acid foarte tare.

$$FeS_{2(s)} + 71/2O_{2(g)} \rightarrow 2Fe(OH)_{2(s)} + H_2SO_{4(aq)}$$

Sulfurile sunt minerale comune în sedimente, filoane hidrotermale, depozite de cărbuni. În situaţia în care filoanele de sulfuri şi acumulările de cărbuni sunt deschise pentru exploatare, suprafaţa expusă acţiunii oxigenului atmosferic este mult mărită şi oxidarea sulfurilor este intensă şi rapidă. Mai mult, abandonarea activităţii miniere face ca apele subterane să le invadeze şi procesele de oxidare să influenţeze masiv chimismul acestora. În aceste situaţii se formează H_2SO_4 în cantitate mare, iar aceste ape pot atinge până la 1 sau 2 valorile de pH. Această aciditate face să

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

crească solubilitatea aluminiului şi din această cauză creşte şi toxicitatea în ecosistem.

Microorganismele sunt puternic implicate în oxidarea sulfurilor şi pot modela aceste procese printr-o serie de reacţii:

$$2FeS_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 7O_2 \rightarrow 4H^+_{(aq)} + 4SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$$

urmează oxidarea fierului feros Fe^{2+} în fier feric Fe^{3+} (oxidarea piritei).

$$4Fe^{2+}_{(aq)} + O_{2(g)} \rightarrow Fe(OH)_{3(S)} + 8H^+_{(aq)}$$

Oxidarea începe foarte încet la pH foarte scăzut datorită apelor de mină acide. Totuşi, la pH sub 3.5 oxidarea fierului este catalizată de fierul bacterian – *Thiobacillus thiooxidans*. La pH 3.5-4.5 oxidarea este catalizată de *Metallogenium*. Fierul feric poate reacţiona cu pirita.

$$FeS_{2(S)} + 14Fe^{3+}_{(aq)} + 8H_2O_{(e)} \rightarrow 15Fe^{2+}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 16H^+_{(aq)}$$

La pH în apropiere de 3, fierul trivalent (Fe^{3+}) precipită şi este comun oxidului feric, goethit (FeOOH).

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow FeOOH_{(S)} + 3H^+_{(aq)}$$

Depunerea goethitului este uşor vizibilă în sedimentele din cursul apelor prin culoarea galben-portocalie a crustelor acestora.

Bacteriile consumă fierul pentru a-şi obţine energia metabolismului ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$).

Marea artă acestor bacterii este de a-şi procura energia din oxidarea materiei anorganice, şi de a reuşi, în absenţa materiei organice, să-şi procure carbonul din bioxidul de carbon (CO_2). Oxidarea fierului, totuşi este o sursă ineficientă pentru procurarea energiei necesare, fiind determinată ca obligatorie cantitatea de aproximativ 220g de Fe^{2+} oxidată pentru a produce 1g de carbon celular (organic). Acest rezultat dovedeşte că pentru a se dezvolta acest tip de bacterii, este necesară oxidarea unor depozite foarte mari de fier (Fe^{3+}).

Fierul redus (Fe^{2+}) din silicaţi ca olivina, piroxenii şi amfibolii suferă un proces de oxidare sub acţiunea apei cu oxigen; este cazul fayalitului (Fe_2SiO_4).

$$FeSiO_{4(S)} + 1/2O_{2(G)} + 5H_2O_{(L)} \rightarrow 2Fe(OH)_{3(S)} + H_2SiO_{4(AQ)}$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

Produsele formate sunt acidul silicic (H_2SiO_4) şi coloizi de oxizi de fier hidrataţi $Fe(OH)_3$, care prin dezhidratare formează varietăţi de oxizi de fier de tipul Fe_2O_3 (hematit) sau FeO·OH (goethit sau lepidocrocit). Ocurenţa acestora dovedeşte insolubilitatea lor în condiţiile de la suprafaţa Pământului.

Oxidarea materiei organice. Oxidarea materiei organice din soluri este catalizată de microorganisme. Bacteriile mediază oxidarea materiei organice la bioxid de carbon (CO_2), fapt important pentru că generează aciditatea acestora. În solurile active biologic, CO_2 poate fi mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

concentrat de 10-100 de ori faţă de cel atmosferic, producând un pH uşor mai acid faţă de cel din apele de precipitaţii. Pentru a sintetiza acest tip de reacţii, generalizăm formula pentru carbohidraţi ca fiind CH_2O (carbohidraţii sunt principalii componenţi ai materiei organice supuse degradării în soluri).

$$CH_2O_{(S)} + O_{2(G)} \rightarrow CO_{2(G)} + H_2O_{(L)}$$

$$CO_{2(G)} + H_2O_{(L)} \rightarrow H_2CO_{3(AQ)}$$

$$H_2CO_{3(AQ)} \rightarrow H^+_{(AQ)} + HCO_{3(AQ)}$$

Acest tip de reacţii generează ape cu pH în jur de 5.6 în echilibru cu CO_2 atmosferic. Aceste soluri sunt încărcate cu humus, materie organică incomplet degradată la CO_2. Acest produs parţial degradat mai conţine grupări acide carboxil COOH sau fenolice care se disociază producând ioni de H^+.

Reacţia decurge pentru compuşii acizi după cum urmează:

$$RCOOH_{(S)} \rightarrow RCOO^-_{(AQ)} + H^+_{(AQ)}$$

În care R poate fi constituit din variaţi radicali organici.

3.3.3.3. Reacţii de hidroliză acidă

Apa continentală conţine dizolvată în ea o serie de compuşi care îi conferă aciditate. Aciditatea este în legătură cu diferite surse: de la dizolvarea CO_2 atmosferic în apa de precipitaţii, din CO_2 din diferite zone din sol cu formare de H_2CO_3, din SO_2 natural sau antropogenic cu formare de H_2SO_4 sau H_2SO_3.

Reacţiile care au loc între diferitele minerale din roci şi apele acide sunt cunoscute cu numele de hidroliză acidă.

Apele de precipitaţii acţionează asupra $CaCO_3$ după reacţia:

$$CaCO_{3(S)} + H_2CO_{3(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO^-_{3(AQ)}$$

Legătura ionică Ca-CO_3 existentă în cristalul de calcit este separată şi se realizează cu un ion de CO_3^{2-} care este atras de ionul de H^+ din H_2CO_3 cu formarea unui ion stabil de bicarbonat HCO^-_3. Ionul de bicarbonat are capacitatea de a se disocia foarte încet în ioni de H^+ şi CO_3^{2-}, dar niciodată nu se realizează o disociere completă pentru a reacţiona cu carbonatul. De obicei se realizează reacţii de neutralizare cu acidul din ape. Reacţia este dependentă de CO_2 disponibil; dacă CO_2 este în cantităţi mai mari, se formează mai mult H_2CO_3 şi se realizează o solubilizare în proporţie mai mare a $CaCO_3$. Reacţia inversă este favorizată de cantitatea mai mică de CO_2 şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

duce la precipitarea de $CaCO_3$.

Stalactitele şi stalagmitele sunt un exemplu de precipitare a $CaCO_3$ datorită degazeificării de CO_2 a apelor subterane.

Hidroliza acidă acţionează şi asupra silicaţilor simpli, cum este cazul olivinelor magneziene. Reacţia simplificată decurge astfel:

$$Mg_2SiO_{4(S)} + 4H_2CO_{3(AQ)} \rightarrow 2Mg^{2+}_{(AQ)} + 4HCO^-_{3(AQ)} + H_4SiO_{4(AQ)}$$

Din combinarea efectelor de dizolvare a CO_2 în apa din soluri, cu disocierea H_2CO_3 şi formarea de HCO^-_3, hidroliza acidă a apelor de precipitaţii, face ca în medie, apele de suprafaţă să prezinte un pH aproape de neutru, cu HCO^-_3 anion major.

3.3.3.4. Alterarea mineralelor silicatate complexe

Se consideră că silicaţii simplii-monomeri de tip olivină se dizolvă complet în ape de precipitaţii (soluţii congruente). Aceasta simplifică mult reacţiile chimice. Prezenţa mineralelor reziduale apărute în urma proceselor de alterare sugerează o solubilizare incompletă în cea mai mare parte a situaţiilor.

Crusta superioară are în medie compoziţia similară cu rocile granodioritice (tabelul 22). Aceste roci sunt compuse în principal din feldspaţi plagioclazi, feldspaţi potasici şi cuarţ. Feldspaţii plagioclazi sunt cei mai abundenţi şi din această cauză vom urmări modul de comportare la alterare al reprezentantului calcic al acestei grupe de minerale (anortit):

$$CaAl_2Si_2O_{8(S)} + 2H_2CO_{3(AQ)} + H_2O_{(L)} \rightarrow Ca^{2+}_{(AQ)} + "HCO^-_{3(AQ)} + Al_2Si_2O_5(OH)_{4(S)}$$

Formula produsului solid $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ este a caolinului, un reprezentant de bază al mineralelor argiloase. Reacţia demonstrează incongruenţa solubilizării feldspaţilor şi reprecipitării *in situ* a unor compuşi funcţie de mineralul supus alterării. În apă se găseşte solubilizat bicarbonatul de Ca. În cazul în care urmărim comportarea albitului $NaAlSi_3O_8$ – feldspat bogat în Na, reacţia este următoarea:

$$2NaAlSi_3O_{8(S)} + 9H_2O_{(L)} + 2H_2CO_{3(AQ)} \rightarrow Al_2Si_5(OH)_{4(S)} + 2Na^+_{(AQ)} + 2HCO^-_{3(AQ)} + 4H_4SiO_{4(AQ)}$$

În această situaţie în apă avem acid silicic şi bicarbonatul de sodiu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 22

Compoziţia mineralogică a crustei continentale superioare, după (Nesbit şi Young)

MINERALUL	Medie (%)	
	Crusta superioară	Suprafaţa crustei superioare
Feldspat plagioclaz	39,9	34,9
Feldspat potasic	12,9	11,3
Cuarţ	23,2	20,3
Sticlă vulcanică	-	12,5
Amfiboli	2,1	1,8
Biotit	8,7	7,6
Muscovit	5,0	4,4
Clorit	2,2	1,9
Piroxeni	1,4	1,2
Olivină	0,2	0,2
Oxizi	1,6	1,4
Alte minerale	3,0	2,6

Putem să conchidem că mecanismul dominant în procesele de alterare ale crustei superioare este hidroliza acidă care duce la degradarea parţială a formaţiunii, apariţia unui produs hidratat, iar în apă se găseşte dizolvat acidul silicic şi bicarbonatul metalului din mineralul iniţial.

Este de amintit că în crusta continentală a Pământului sunt incluse şi arii importante ocupate de roci sedimentare, în care formaţiuni cu un anumit grad de solubilitate sunt calcarele. Sunt cunoscute calcarele din lanţurile muntoase tinere – Alpii europeni şi Himalaya, zone în care rata de eroziune fizică este mare. Studii realizate în Alpi confirmă aportul acestor formaţiuni la realizarea actualei compoziţii chimice a apelor. Cursurile de apă sunt purtătoare de mici cantităţi de Na şi de H_4SiO_4, dar sunt bogate în calciu şi HCO^-_3. Acest rezultat sugerează că au fost dizolvate calcare nu feldspaţi – sunt reacţii locale de importanţă majoră în descifrarea fenomenelor de alterare.

Procesele de alterare sunt fenomene complexe în care îşi spun cuvântul foarte numeroşi factori. Dintre aceştia, deosebit de importantă este compoziţia mineralogică a formaţiunii geologice, relieful, clima, cantitatea de precipitaţii, temperatura. Am arătat că temperatura influenţează vitezele de reacţie. Astfel, procesele de alterare se desfăşoară, se pare, cu viteză dublă când temperatura creşte cu 10°C. In acest fel, intensitatea procesului va fi dublată în zonele tropicale în care temperatura medie anuală este de 20°C şi precipitaţiile abundente, faţă de zonele temperate în care temperatura medie este de numai 12°C şi precipitaţiile moderate.

Este evident faptul că noi tratăm separat factorii care influenţează compoziţia chimică a apei, în timp ce ei operează concomitent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3.4. SOLUL

Termenul de "sol" prezintă înţelesuri diferite funcţie de specialitatea celui care îl utilizează. Astfel, pentru constructori este materialul care suportă strucutura ce face posibilă realizarea unei construcţii ce se avântă şi pe verticală. Pentru fermieri este materialul care asigură dezvoltarea plantelor de diferite tipuri, iar pentru geologii prospectori este materialul care s-a format în timp, în contul formaţiunilor geologice,. şi din interpretarea lui putem să deducem compoziţia mineralogică a acestora.

Chimismul solurilor este funcţie de acţiunea apelor, provenite din precipitaţii de diferite tipuri, asupra rocilor de la suprafaţa Pământului. Procesul de formare a solurilor este foarte complex şi se datorează activităţii plantelor, animalelor, microorganismelor şi proceselor numeroase cu caracter anorganic.

Caracterul general al solului depinde de condiţiile climatice, relief, de activitatea organismelor, de vârstă şi într-o oarecare măsură de natura formaţiunii pe contul căreia a luat naştere.

Într-un climat temperat umed, solul comunn este constituit din mai multe orizonturi (fig.49).

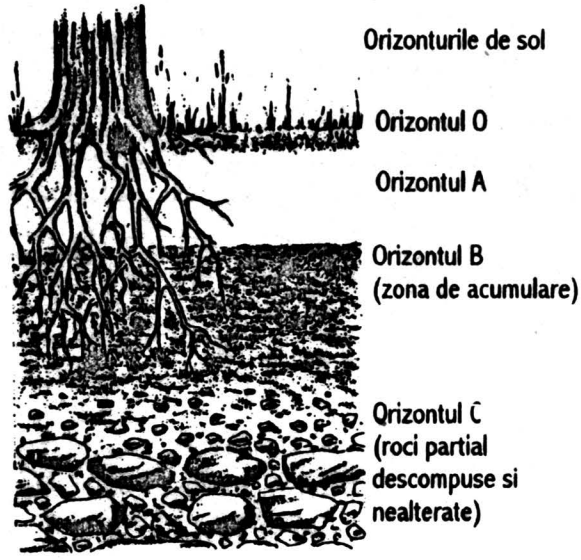


Fig.49. Structura solului comun format în climat temperat umed

Astfel, la suprafaţă se află orizontul O, un strat subţire cu resturi de plante, sub care se află un strat de materie minerală şi organică, cunoscut sub numele de *humus* sau pământ vegetal şi notat ca orizontul A. Dedesubt urmează un alt strat notat cu B şi format în urma acţiunii microorganismelor din orizonturile superioare. Complecşii organici produşi de organisme şi solubilizaţi în apele de precipitaţii infiltrate, dizolvă compuşii fierului şi aluminiului. Precipitaţiile abundente transportă şi mineralele argiloase, astfel că rezultă un strat relativ bogat în silice.

Compuşii fierului şi aluminiului, silicea dizolvată şi coloizii organici sunt redepozitaţi în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

această zonă cunoscută şi cu numele de orizont (zonă) de acumulare. Sărurile uşor solubile de sodiu, calciu şi magneziu ca şi soluţiile coloidale trec prin spălare şi ajung în apele subterane. Mineralele argiloase din zona de acumulare (orizontul B) reţin mult potasiu şi ceva magneziu. Între mineralele argiloase în soluri predomină cele din grupa caolinului.

Sub orizontul B întâlnim orizontul C în care de fapt se găseşte roca de bază parţial alterată. Este de menţionat faptul că în soluri materia anorganică reprezintă 95%, iar cea organică numai 5% din total.

Apele care traversează solurile, funcţie de compoziţia celor din urmă, sunt influenţate foarte mult, datorită fenomenelor complexe care se desfăşoară la nivelul mineralelor argiloase schimbătoare de ioni, materiei organice care prezintă disponibilitate mare în reţinerea cationilor şi prin pH-ul acestora, care uşurează migraţia la valori mai ridicate.

Pentru a exemplifica cele afirmate vom discuta câteva rezultate ale unor experimente realizate în diferite situaţii. Astfel, Granier a urmărit capacitatea de reţinere a diferitelor elemente metalice din soluţiile apoase, de către diferiţii componenţi ai solurilor. Datele obţinute sunt prezentate sintetic in tabelul 23.

Este evident pentru cele trei elemente metalice, că blocarea migraţiei lor de către sol se realizează cu intensitatea cea mai mare de către componenţii materiei organice, mai puţin puternică este reţinerea de către mineralele argiloase, iar nisipul nu intervine pentru Zn şi Cu şi reţine foarte puţin Pb.

Tabelul 23

Capacitatea de reţinere a metalelor în medii diferite

ELEMENT		SORBANT	SORBŢIE (1h)
Pb	$PbSO_4$	Nisip	8%
		Caolin	66%
		Turbă	100%
Zn	$ZnSO_4$	Nisip	0%
		Caolin	66%
		Turbă	88%
Cu	$CuSO_4$	Nisip	0%
		Caolin	69%
		Turbă	100%

De ce autorul a luat nisipul, caolinul şi turba ca medii de reţinere? Răspunsul îl găsim dacă avem în vedere compoziţia solului pe adâncime, cu caracterizarea fiecărui orizont în parte în conformitate cu diagramele complexe din fig. 50.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

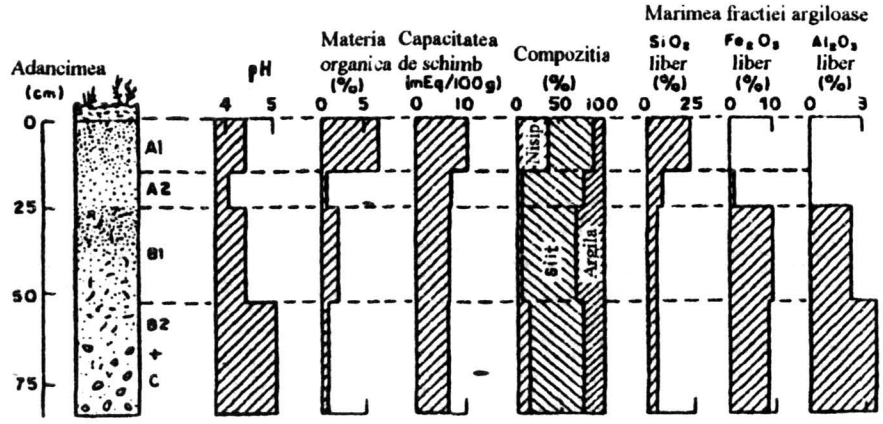


Fig.50. Variaţia unor proprietăţi fizice şi chimice ale solului pe orizonturi. (Sol tropical podzolic – Hardon 1936 – din Geochemistry in Mineral Exploration – 1979 – Hawkes H.H., Webb J.S., Rose A.W.)

În soluri, un rol important în sistemul de migraţie a elementelor îl au *substanţele humice*, ele colorând în brun soluţiile acide. Aceşti compuşi au greutate moleculară mare şi sunt formaţi în urma degradării plantelor şi din activitatea de sintetizare a microorganismelor. Greutatea lor moleculară poate fi de mai multe sute până la mai multe mii şi conţin predominant componenţi aromatici. Această grupă de compuşi se separă datorită unor proprietăţi comune fizico-chimice şi anume solubilizarea în alcalii diluate. Se sub împart în trei grupe şi anume:

- *acizi humici* – solubili în alcalii diluate (NaOH), dar precipită în soluţii acide;
- *acizi fulvici*, care rămân în soluţie la acidifierea extractului alcalin;
- *humine*, care sunt insolubile şi în alcalii şi în acizii diluaţi.

Rolul substanţelor humice, ca şi al altor compuşi din sol, în migraţia elementelor este evidenţiat de datele cuprinse în tabelul 24, care ne prezintă afinitatea de adsorbţie faţă de diverşi cationi.

Tabelul 24

Afinitatea relativă de adsorbţie a unor cationi*

Intensitate	Oxizi de Mn (1)	Oxizi de Fe amorf (2)	Goethit (3)	Oxizi de Al amorf (4)	Substanţe humice (5)	(6)
Maxim	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
	Co^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}
	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}
	Ba^{2+}	Co^{2+}		Cd^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
	Sr^{2+}	Sr^{2+}		Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}
	Ca^{2+}	Mg^{2+}		Sr^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}
Minim	Mg^{2+}					

* Surse: 1) Murray (1975a); 2) şi 4) Kinniburgh et al (1976); 3) Forbes et al (1976); 5) Schnitzer şi Hanson (1970); 6) Gamble şi Schnitzer (1973) – după Hawkes, Webb şi Rose, 1979

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este evident faptul că apele încărcate cu diverşi cationi, traversând solurile, funcţie de compoziţia acestora, îşi vor modifica chimismul în urma fenomenelor complexe de adsorbţie legate de aceşti constituenţi.

Condiţiile climatice şi tot sistemul de vegetaţie şi activitate bacteriană influenţează caracterul solului şi din această cauză chimismul apelor care le traversează. Din această cauză, diferitele tipuri de soluri din diverse zone climatice diferă prin valoarea pH-ului (fig.51), asociaţia de minerale argiloase, conţinutul de Ca, Fe şi materie organică şi vor determina tot sistemul de dispersie al metalelor.

Indirect, clima este aceea care asigură mecanismul geochimic optim de migraţie a elementelor solubilizate în ape la traversarea solurilor din diverse regiuni ale lumii.

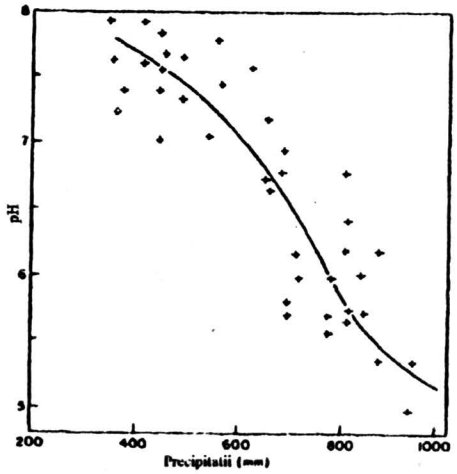


Fig.51. Efectul debitului precipitaţiilor asupra pH-ului solului (Jennz 1941, din Hawkes, Webb şi Rose 1979).

3.4. FACTORII GEOLOGICI

Această categorie de factori au o contribuţie deosebită la realizarea actualei compoziţii a apelor. Sunt numeroşi şi variaţi.

Este suficient să arătăm că *structura geologică* a unei zone este aceea care determină dinamica apelor de suprafaţă şi subterane. Poziţia acumulărilor de diferite substanţe, a zăcămintelor şi contactul direct sau indirect cu acestea conferă apelor un anumit chimism. Funcţie de structura geologică sunt apariţiile de ape minerale, ape termale, ape cu caracter artezian.

Localizarea acviferelor este funcţie de structura geologică a zonelor analizate şi exemplele sunt numeroase, variate şi cu implicaţii majore în chimismul apelor din diferite tipuri de bazine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4.1. COMPOZIŢIA LITOMINERALOGICĂ A ROCILOR

Materialul supus acţiunii mecanice şi chimice a apei va influenţa prin natura sa chimismul acesteia. Astfel, rata de transformare a rocilor sub acţiunea agenţilor meteorologici este dependentă de stabilitatea şi de solubilitatea compuşilor minerali ai acestora.

În cadrul mineralelor silicatate, gradul de polimerizare a tetraedrilor de SiO_4, controlează stabilitatea relativă. Susceptibilitatea la acţiunea de degradare datorată factorilor fizico-chimici este o reflectare a poziţiei diferiţilor silicaţi în cadrul seriei de cristalizare a lui Bowen (fig.52).

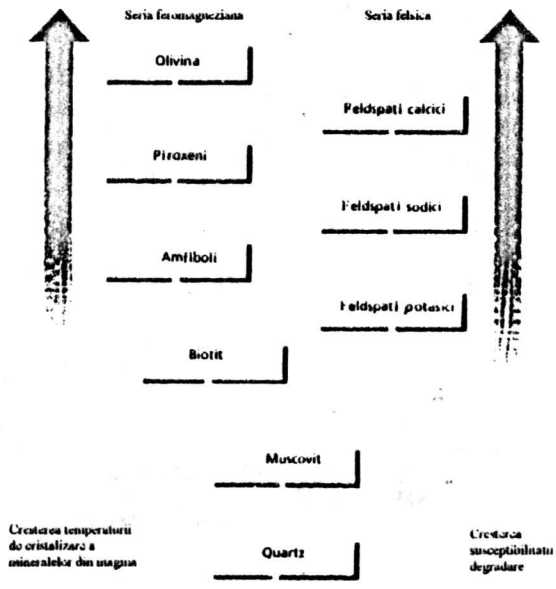


Fig.52. Seria de reacţie a lui Bowen; relaţia susceptibilitate de degradare – structură cristalină – temperatură de cristalizare.

Este evident faptul că mineralele silicatate cu structură simplă (monomeri) de tipul Ca_2SiO_4, Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4 sunt mai putin rezistente la degradare datorită condiţiilor climatice, faţă de mineralele din categoria feldspaţi şi cuarţ. Este, de asemenea evident, că rezistenţa la degradare este invers proporţională faţă de temperatura de cristalizare a silicaţilor din topitura magmatică. Experimental s-a evidenţiat faptul că, rata de solubilizare a silicaţilor monomeri este proporţională cu rata de reacţie între cationii bivalenţi şi moleculele de apă care hidratează. Rata de reacţie între molecule de apă şi elementele alcalino-pământoase este în strânsă legătură cu mărimea razei ionice $Ca(H_2O)^{2+}_6 > Mg(H_2O)^{2+}_6 > Be(H_2O)^{2+}_6$. Aceasta este oglindită de rata dizolvării experimentale, unde $Ca_2SiO_4 > Mg_2SiO_4 > Fe_2SiO_4$ şi este controlată de tăria legăturii dintre cation şi gruparea cu oxigen.

Tipul de formaţiune geologică traversată de ape (de suprafaţă sau subterane) îşi va pune amprenta asupra chimismului acesteia. Este suficient să urmărim prezenţa unor elemente obişnuite în ape (Na, Ca, Mg) care sunt cantonate în roci de diferite tipuri, pentru a realiza rolul pe care îl joacă compoziţia litomineralogică a formaţiunii în stabilirea actualului chimism al apelor

Astfel, s-a urmărit relaţia Ca-Mg în apele subterane din terenuri magmatice şi metamorfice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(fig.53) şi din terenuri necarbonatate sedimentare (fig.54).

Se constată cu uşurinţă că apele din terenurile magmatice şi metamorfice prezintă raportul Ca/Mg foarte variat. Apele din bazalte şi gabbrouri au raportul net mai mic faţă de apele din roci granitice şi din cea mai mare parte a şisturilor şi gnaiselor. Acest lucru este destul de normal dacă avem în vedere compoziţia mineralogică a acestor grupuri de roci. Media mondială a raportului pentru apa fluviatilă este asemănătoare apelor din terenurile granitice şi se pare că nu ajunge sub 1,5.

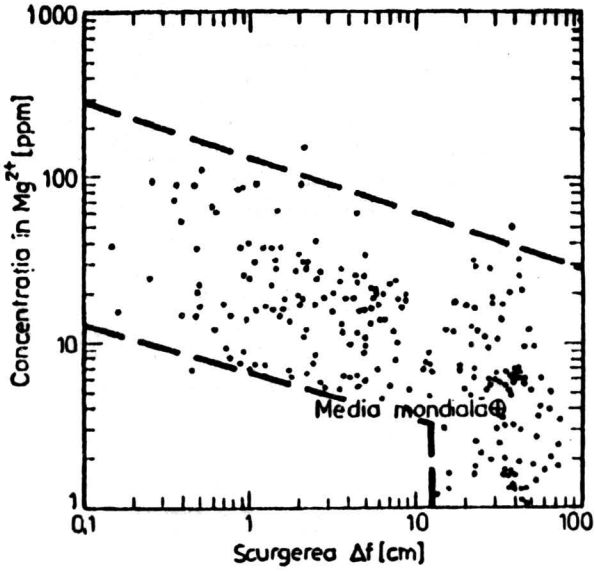


Fig.53. Concentraţia în calciu şi magneziu a apelor subterane din terenuri magmatice. (White, Hem şi Waring 1963 – din H.D. Holland – 1983): cerc alb = roci granitice; cerc jumătate negru = roci intermediare; cerc negru = roci bazaltice şi gabbrouri; pătrat alb = şisturi şi gnaise.

Din fig.54 reiese că apele subterane din terenuri necarbonatate sedimentare se caracterizează prin raportul Ca/Mg similar cu media apelor râurilor. Cercetătorii, din corelarea acestor date, au ajuns la concluzia (determinată cantitativ) că cea mai mare parte a calciului din apele fluviatile (~74%) şi o mare parte din magneziul (~40%) din apele fluviatile provin din solubilizarea mineralelor carbonatate, iar restul sunt deduse din procesele de dizolvare a mineralelor silicatate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

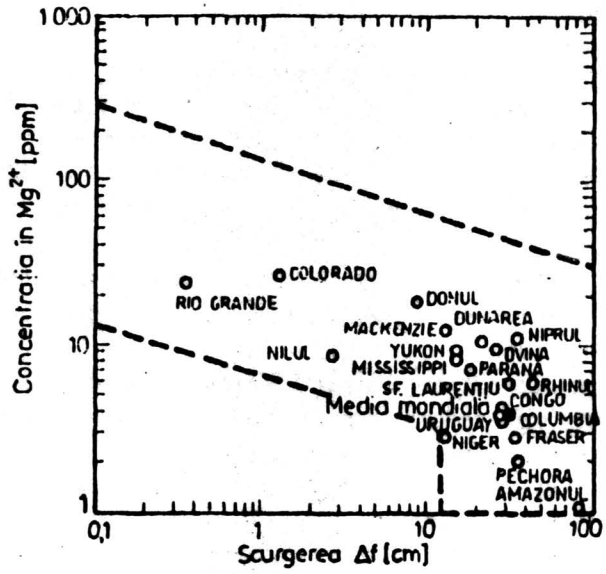


Fig. 54. Conținuturile de calciu și magneziu ale apelor subterane din terenuri necarbonatice sedimentare (White, Hem, Waring 1963 – din H.D. Holland – 1983): cercuri albe = gresii, arcoze, granwache; cercuri jumătate negre = siltite și argile.

Urmărindu-se compoziția pe oxizi a diferitelor tipuri de roci magmatice și metamorfice, s-a ajuns la concluzia că raportul molar Na/Ca este aproximativ 0,60. În timpul alterării rocilor silicatate, calciul este îndepărtat aproape de 100%, în timp ce sodiul mai puțin. Această concluzie corespunde și datelor din fig. 55 care arată că raportul Na/Ca, din apele subterane ale rocilor magmatice și metamorfice, este foarte variabil, dar valoarea medie este în jur de 0,8, foarte asemănătoare cu media din apele de suprafață care drenează terenuri de aceeași natură.

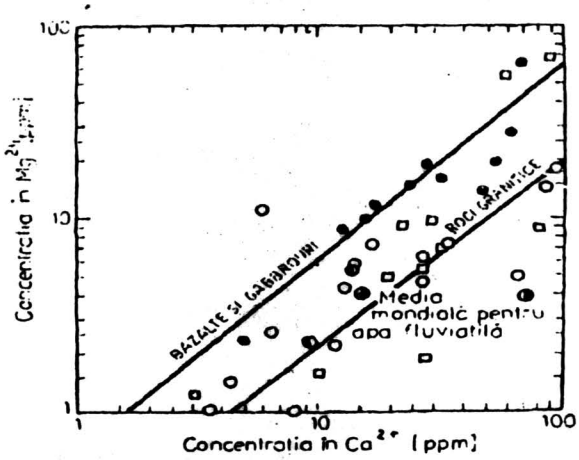


Fig. 55. Concentrația de sodiu și calciu în ape subterane din roci magmatice și metamorfice (White, Hem, Waring 1963 – din H.H. Holland – 1983): cercuri albe = roci granitice și intermediare; cercuri negre = roci magmatice bazice; triunghiuri albe = șisturi și gnaise.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este interesant de arătat că mineralizaţia totală a apelor este influenţată de tipul de formaţiuni drenate. Astfel, mineralizaţii de până la 50g/t dovedesc o drenare a unor formaţiuni care sunt constituite din roci magmatice şi/sau metamorfice, iar la mineralizaţii de 50-200g/t sunt drenate roci sedimentare. (Canway 1942) citat de Rankama şi Sahama (1970).

Livingstone (1963) a urmărit compoziţia chimică a apei unor râuri din bazinul hidrografic al fluviului St. Laurenţiu. Se constată că apele care drenează terenuri cristaline conţin HCO^-_3 la valori de 6,1 – 26,2 ppm, SO_4^{2-} la valori de 3,1 – 8,9 ppm, iar apele care drenează formaţiuni sedimentare conţin HCO_3^{2-} la valori de 30,5-229,3 ppm şi SO_4^{2-} de la 5,3 la 124,2 ppm. Este evidentă diferenţa de conţinuturi pentru aceşti ioni de la un tip de rocă la alta.

Exemple în ceea ce priveşte variaţia compoziţiei chimice a apelor funcţie de compoziţia mineralogică a formaţiunilor drenate sunt numeroase şi le vom mai întâlni pe parcursul discutării şi a altor factori.

Consider necesar să discutăm şi un exemplu legat de prezenţa unei acumulari de substanţe utile care-şi aduce contribuţia la chimismul apelor care o drenează, sau ajută la asigurarea concentrării acesteia.

În prima situaţie este interesant să arătăm faptul că apele care "spală" o acumulare de sulfuri se vor încărca cu elemente metalice proprii acumulării respective (tabelul 25), iar prin procesele de alterare îşi vor modifica pH-ul, trecând la ape cu caracter acid evident (subcap. 3.3.3.2.).

Tabelul 25

Compoziţia apelor care drenează zăcăminte de sulfuri

Element	Conţinut în ape (ppm)		Conţinuturi obişnuite (ppb)
	(1)	(2)	
Ca	68	260	Tabelul 2
Mg	41	49	-"-
Na	23	13	-"-
K	20	3-2	-"-
SiO_2	56	23	-"-
Al	433	12	160-1900
Fe	2178	143	40-1500
Cu	312	-	0,2-100
Zn	200	345	1-200
SO_4	6600	1650	Tabelul 2
Cl	0-1	3-7	-"-

1) Mina Bura-Bura, Tennessee
2) Mina Victor, Joplin, Missouri
(după Emmons, 1917, din Hawkes, Webb, Rose, 1979)

Funcţie de compoziţia mineralogică a rocii, solurile vor conţine în proporţie mai mare sau mai mică o serie de elemente care vor trăda natura iniţială a formaţiunii pe contul căreia s-au format, iar apele traversându-le se vor încărca sau îşi vor lăsa sarcina elementară în acestea. De aici ideea necesităţii cunoaşterii compoziţiei rocii de bază pe care repauzează solurile şi care intervin în stabilirea chimismului apelor (subcap.3.3.4.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4.2. MIŞCĂRILE TECTONICE ŞI ACTIVITATEA MAGMATICĂ

Sunt procese de largă răspândire şi cu implicaţii majore în stabilirea chimismului apelor. Este cunoscut faptul că mişcările tectonice sunt acelea care favorizează aducerea diferitelor formaţiuni geologice în condiţii termodinamice noi. Acviferele existente la un moment dat sunt aduse în poziţii noi, la adâncimi, temperaturi şi presiuni diferite de cele existente iniţial şi apar contacte cu formaţiuni diferite ca litologie, mineralogie şi chimism. Apele ajunse în alte condiţii îşi vor modifica chimismul în timp, echilibrându-se în noile condiţii date.

Noul sistem de fisuri şi fracturi, amploarea acestora, va fi implicat în modificarea chimismului apelor. Este cunoscut faptul că izvoarele fierbinţi prezintă un interes geochimic deosebit pentru că ele sunt considerate ca stadii finale ale activităţii termale din regiunile vulcanice. Compoziţia lor este net diferită de cea a celorlalte ape subterane, iar întâlnirea cu acest tip de ape al apelor cu compoziţie obişnuită, va duce la o schimbare a chimismului acestora. Apele de origine magmatică se caracterizează printr-un conţinut remarcabil în metale grele, în timp ce concentraţia în asemenea elemente în apele superficiale sau vadoase este redusă sau neglijabilă. Un număr mare din componenţii minori este prezent în apele minerale, provenind parţial din levigarea rocilor traversate şi parţial derivaţi din emanaţiile vulcanice.

În apele termale de la Fonte de Fiuggi din Italia sunt consemnate următoarele elemente: Sr, Cu, Cr, Ba, Zn, V, Sn, Rb, Hg, Pt, Pb, iar în apele de la Saratonga Springs, New York SUA (izvoarele Hayes şi Orenda) elementele Fe, Ti, V, Zr, Sn, Mn, Co, Ni, Be (după Intontr, 1939 şi Strock, 1941 – din Rankama şi Sahama, 1970).

Cercetători ca Miholic (1933, 1935, 1947, după Rankama şi Sahama, 1970) au clasificat apele minerale funcţie de metalul greu predominant în apă, care se găseşte în legătură cu fracturile şi faliile produse de mişcările tectonice de diferite vârste.

Grupele stabilite astfel sunt:

Metalul predominant	Epoca orogenă
U şi produsele de dezagregare	Arhaic târziu
Ni	Proterozoic
Cu	Caledonian
Sn	Hercinic
Zn	Alpin vechi (K, Terţiar timpuriu)
Pb	Alpin superior (Miocen)
Hg	Recent

Bineânţeles, este greu de crezut că se pot face aprecieri ale chimismului apei în corelaţie cu timpul, funcţie numai de conţinutul în aceste elemente, cu atât mai mult cu cât suprapunerile sunt inevitabile, iar apariţia şi a altor elemente în mici cantităţi complică interpretarea atât de mult simplificată de autor.

Influenţarea chimismului apelor este interesant de urmărit în legătură cu procesele hidrotermale care se desfăşoară în zonele crustelor medii oceanice.

Cruste bazaltice oceanice situate în aceste zone cristalizează din magme ce se găsesc în camera magmatică situată la aproximativ 2 km de creasta acesteia (fig.56). Succesiv se formează o nouă crustă oceanică care este dispusă peste crusta mai veche laterală faţă de axă, rata fiind de câţiva milimetri pe an. Rezultă o structură termală, localizată în partea superioară a sursei, cu suprafeţele de pe flancuri la temperaturi mai reci, care stimulează apa mării să conveargă către fracturile şi fisurile din crustă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

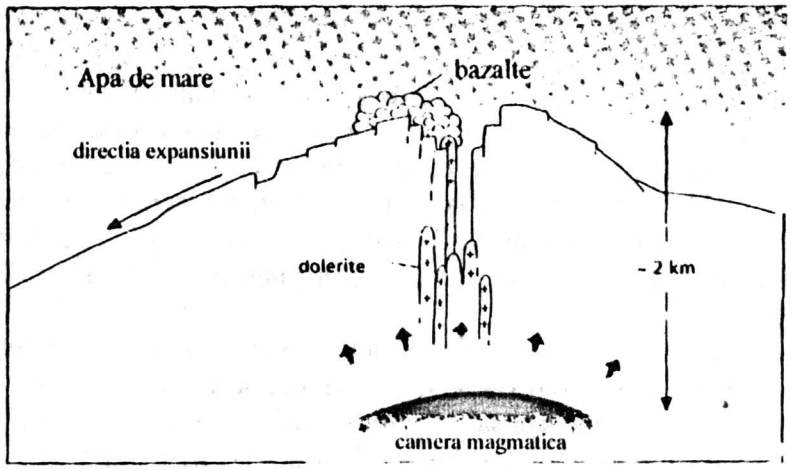


Fig.56. Structura simplificată a unei creste medio-oceanice

Temperatura apei este în jur de 4°C şi densitatea aferentă. Datorită acestui fapt, apa pătrunde prin fisuri în crusta bazaltică şi se apropie de sursa de căldură, ceea ce face să tindă să expandeze datorită micşorării densităţii, formând curenţi ascendenţi, fig.57.

Curenţii de convecţie se deplasează în două direcţii – la temperatură scăzută când apa are o mişcare de subsidenţă în jos şi la temperatură ridicată, mişcare ascendentă cu modificare a chimismului apei de mare.

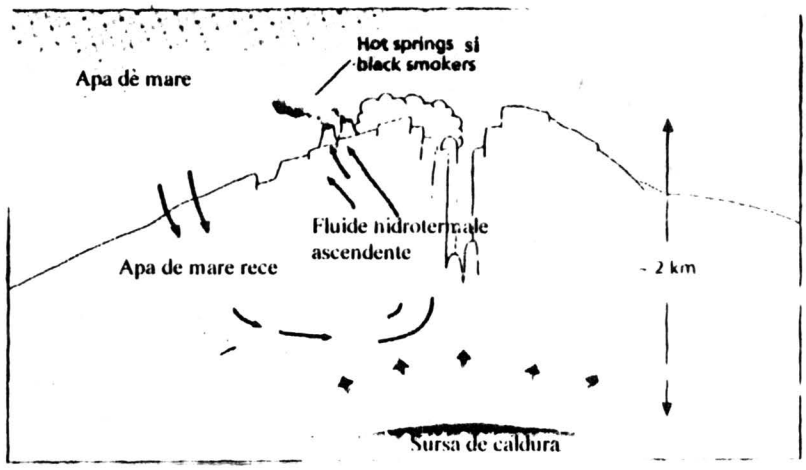


Fig.57. Convecţia hidrotermală în zonele de creastă medio-oceanică

Este destul de greu să se determine temperatura exactă în diferitele momente ale procesului. Ceea ce este evident: este faptul că apa este acidifiată (pH 5-7), conţine dizolvate elemente de tranziţie Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, hidrogen sulfurat care precipită foarte rapid sub formă de sullfuri de Fe, Pb, Zn, Cu şi oxizi de fier, prin injectarea la rece a apelor oxidice de pe fundul oceanelor. Aceste emanaţii cunoscute cu numele de "*fum negru*" au temperaturi de 200-400° C (în medie de 350° C).

Aceste reacţii vor influenţa major bugetul principalelor elemente componente ale apei Mg, Si, K, Ca şi probabil afectează ciclul Na şi al sulfatului.

Tipul de reacţii care au loc în aceste situaţii sunt în conformitate cu ecuaţia notată cu *A*:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$11Fe_2SiO_{4(S)} + 2H_2O_{(L)} + 2Mg^{2+}{}_{(AQ)} + 2SO_4^{2-}{}_{(AQ)} \rightarrow Mg_2Si_3O_6(OH)_{4(S)} +$$
fayalit — sepiolit

$$7FeO_{4(S)} + FeS_{2(S)} + 8SiO_{2(AQ)} \quad A$$
magnetit — pirită — silice

Cele discutate în acest subcapitol nu avem pretenţia să considerăm că au atins toate problemele legate de relaţia chimismul apelor -- mişcări tectonice şi magmatism, dar fac posibilă înţelegerea rolului deosebit de important pe care îl are acest factor geologic.

3.4.3. EVAPORAREA ŞI APELE SALINE

Menţionez faptul că un rol deosebit de important în discutarea chimismului apelor îl prezintă numeroasele şi variatele procese de formare a mineralelor care participă la constituţia sedimentelor mai noi sau mai vechi ca urmare a proceselor de descompunere a rocilor în condiţiile specifice exogenului. Este cunoscut faptul că sedimentele sunt constituite din materiale nedescompuse chimic, prezente ca relicte şi compuşi chimici care nu mai păstrează structurile minerale ale materialului din care au luat naştere. Aceste sedimente chimice conţin substanţe care au diferite antecedente, chiar dacă ele au fost precipitate sau cristalizate din soluţii apoase chiar pe locul de descompunere.

Clasificarea sedimentelor pe principii geochimice a fost făcută de către Goldschmidt (1933, 1934, 1945) şi este următoarea:

1) Rezistate
2) Hidrolizate
3) Oxidate
4) Reduse
5) Precipitate
6) Evaporite
7) Biolite

Principalele caractere chimice ale sedimentelor din grupele 1-6, după o diagramă a lui Glodschmidt (1934) sunt cuprinse in fig.58.

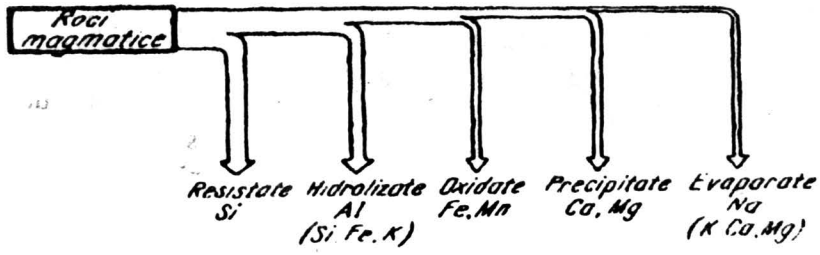


Fig.58. Elementele chimice caracteristice ale sedimentelor formate în timpul alterării, transportului şi sedimentării.

Vom da câteva date cu privire la caracterul acestor tipuri de sedimente cu menţiunea că dintre acestea vor fi detaliate numai evaporitele, cele care constituie, cu precădere,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

problematica acestui capitol, celelalte făcând subiectul altor discipline şi nu al hidrogeochimiei.

Rezistatele, sau sedimentele reziduale, constau din materialele rezistente la alterarea mecanică, nedescompuse chimic. Aceste sedimente sunt grosier şi mediu granulare, şi din depunerea şi diageneza lor se formează nisipuri, pietrişuri, gresii, conglomerate etc.

Hidrolizatele constau în parte din material fin de rocă, nedescompus şi în parte din material insolubil rezultat din descompunerea prin hidroliză acidă a silicaţilor. Din această categorie fac parte argilele, marnele, bauxitele.

Oxidatele se formează prin precipitarea ionilor Fe^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{4+} ca hidroxizi. Depunerea hidroxizilor este rezultatul oxidării compuşilor cu Fe^{2+} şi Mn^{2+} în contact cu apa cu oxigen.

Precipitatele se formează prin precipitarea anorganică din soluţii apoase, când se ating conţinuturi ce depăşesc concentraţiile de saturare. Precipitarea se poate datora scăderilor de temperatură (depunerea de silice din izvoarele calde), sau când apar schimbări chimice – (descompunerea bicarbonatului de Ca cu precipitarea carbonatului de Ca). Asemenea produse sunt depunerile anorganice de carbonaţi de calciu sau de magneziu în bazine marine sau lacuri.

Redusele, în această categorie intră acele sedimente care se caracterizează prin aceea că domeniului de acumulare îi sunt specifice potenţialele redox foarte scăzute. Cărbunele şi petrolul fac parte din această categorie (dar pot fi considerate şi biolite). Tot sedimente reduse sunt şi mâlurile din bazinele neaerate, cu emanaţii de hidrogen sulfurat, fiind constituite dintr-un material hidrolizat, oxidat, din organisme şi resturi de organisme aflate în diferite stadii de degradare şi putrefacţie.

Biolitele sau sedimentele organogene, care adesea apar asociate cu alte tipuri de sedimente din celelalte grupe. Astfel, carbonatul de calciu de origine organică poate să apară asociat cu cel de origine anorganică. La fel, stratele bogate în materie organică pot fi asociate cu argile. Cărbunii şi petrolul sunt biolite, dar în acelaşi timp sunt sedimente reduse.

Este de remarcat că această clasificare geochimică a sedimentelor a lui Goldschmidt nu este categorică, dar este foarte sugestivă în redarea caracterului general al proceselor fizico-chimice care le guvernează.

Evaporitele marine se formează în bazine cu acces redus la ocean, atunci când pierderea de apă prin evaporare depăşeşte cantitatea de apă provenită din precipitaţii şi cea adusă de râuri. Bazine eveporitice se găsesc, de regulă, în zone cu intensă precipitare a carbonaţilor. Adeseori calcitul şi dolomitul preced formarea mineralelor evaporitice propriu-zise. În laborator, din evaporarea apei marine, rezultă pentru început o cantitate mică de calcit şi aragonit. După ce se reduce cantitatea de apă de 4-5 ori faţă de cantitatea iniţială, precipită gips sau anhidrit, care se asociază cu halitul când apa îşi micşorează cantitatea de 10,5 ori. Când volumul soluţiei se reduce până la numai 5% din volumul iniţial, locul sulfaţilor de calciu este luat de polihalit $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, sau la temperaturi mai ridicate de glauberit $Na_2Ca(SO_4)_2$. Polihalitul se separă cu halitul până soluţia devine saturată în sulfaţi de magneziu, fără calciu şi potasiu (Stewart, 1962 – după Holland, 1983). Evaporarea continuând, apar o serie de cloruri şi sulfaţi complicaţi de potasiu şi magneziu. Sistemul de apariţie al acestor minerale este foarte riguros controlat de temperatură şi echilibrul dintre soluţii şi fazele solide (evaporite) realizate.

Evaporitele de origine marină se găsesc în rocile sedimentare aparţinând tuturor perioadelor geologice. Ele constau, invariabil, dintr-un facies bazal carbonatic, urmat de un facies cu gips (sau anhidrit), urmat de unul de gips(anhidrit) şi halit. Uneori aceste faciesuri sunt urmate de un facies polihalit-halit sau glauberit-halit şi de un facies reprezentat din compuşi mai mult sau mai puţin complecşi cu Mg-K-SO_4-Cl.

Diferenţele cele mai mari de la o zonă la alta constau în special în conţinutul de Mg şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SO_4 al acestui ultim facies. Zăcămintele mari de evaporite conţin, de cele mai multe ori, mai multe secvenţe de formare.

Este interesant de urmărit modul de reprezentare al acestor faciesuri în cadrul unor zăcăminte cunoscute, comparativ cu datele experimentale (fig.59).

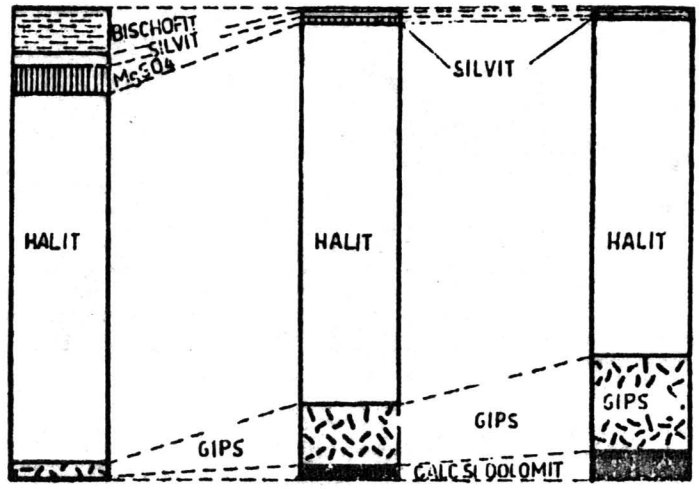


Fig.59. Profile comparative ale precipitării sărurilor: 1-evaporare experimentală a apei de mare; 2-media a mai multor depozite de evaporite (după Brochert şi Muir, 1964 – după Holland, 1983).

Se observă că succesiunea de precipitare este invariabilă; diferenţe apar în grosimea depunerilor de sulfaţi şi carbonaţi faţă de datele experimentale, fapt care micşorează grosimea stratelor de halit. Probabil că acestea se datorează faptului că circulaţia descendentă a saramurilor de evaporite grele a împiedicat parţial precipitarea mineralelor evaporitice mai simple.

Succesiunea de depunere fiind invariabilă, ne face să considerăm că apa mării nu şi-a schimbat, în mod substanţial, compoziţia chimică în timp geologic.

Holland (1972, 1974) consideră că în ultimii 600 milioane de ani limitele de variaţie ale conţinuturilor în principalele elemente ale apei de mare sunt destui de strânse, iar Scoffin (1987) (din Andrews, J. Brimblecombe, Jickells şi Liss, 1996) spune că aceste schimbări sunt nesemnificative în ultimii 900 milioane de ani.

Ultimul consideră că procesul de formare a evaporitelor se desfăşoară în conformitate cu fig.60 în care se face evaluarea depunerii evaporitelor dintr-o coloană de apă de mare de 1km cu o mineralizaţie de 35g/l (mineralizaţia medie a apei mării).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

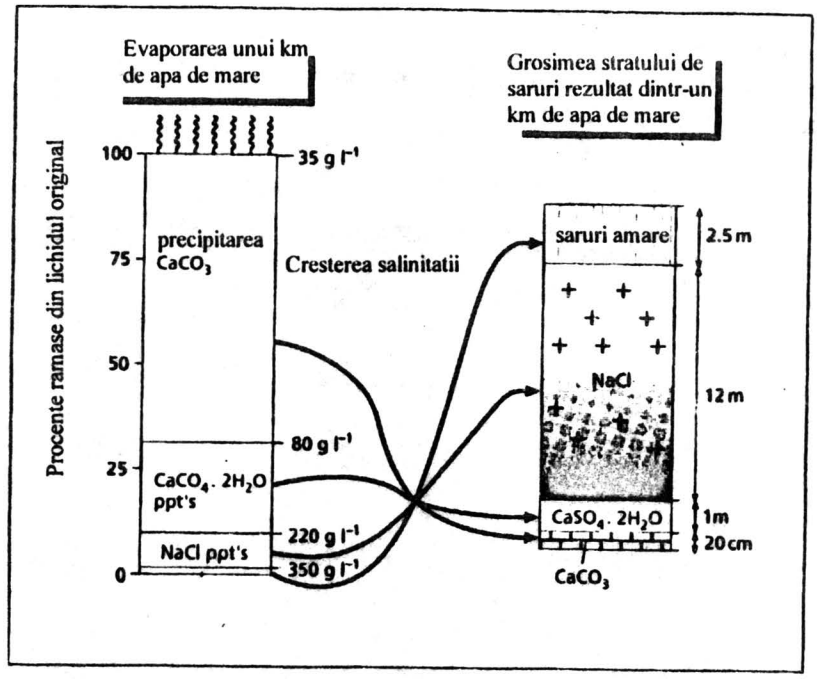


Fig.60. Succesiunea de depunere a sărurilor din apa mării prin evaporarea unei coloane de apă de 1km

Procesele de formare a evaporitelor se caracterizează prin timpi diferiţi de formare datorită vitezelor variate de realizare a evaporării, dezvoltare variabilă funcţie de tipul de bazine în care se desfăşoară depunerea, mineralizaţie specifică apei atât din punct de vedere al cantităţii totale a sărurilor dizolvate cât şi al speciilor de ioni existenţi în apele respective.

Aceste procese sunt foarte complexe şi numai dorinţa de a le înţelege ne-a făcut să le privim numai din punct de vedere al influenţei lor asupra chimismului apelor.

Evaporarea este un proces major în înţelegerea ciclului hidrologic. Apele de ploaie care cad pe continent, mai mult de jumătate se reîntorc în atmosferă prin procesele directe de evaporare şi prin transpiraţia plantelor. Efectul principal al evaporării este revenirea *apei pure* din soluţii şi ca urmare toate concentraţiile diferiţilor compuşi tind să crească în cadrul apelor din care s-a evaporat *solventul*. Evaporarea are rol esenţial în toate zonele climatice şi reprezintă controlul major al compoziţiei apelor, prin influenţarea compuşilor dizolvaţi în acestea, atât din punct de vedere cantitativ, cât şi cel calitativ.

3.5. FACTORII BIOTICI

Procesele biologice este necesar să fie abordate cu atenţie deosebită pentru că ele sunt diferite faţă de cele fizice şi mecanice şi de asemenea sunt mai mult decât fenomene guvernate de legi fizico-chimice, ca cele de solubilizare şi de mobilitate a elementelor chimice. În acelaşi timp, activitatea vitală se desfăşoară pe baza unor procese care diferă mult de ceea ce implică mecanisme anorganice. Din acest punct de vedere, un rol deosebit de important, îl au plantele şi microorganismele.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.1. EFECTUL VEGETAŢIEI

Vegetaţia joacă un rol deosebit în realizarea solurilor prin acţiunea lor atât fizică cât şi chimică de degradare a rocilor la suprafaţa scoarţei. Plantele au implicaţii majore în formarea humusului şi la realizarea compoziţiei diferitelor orizonturi ale solului (vezi 3.3.4.). Implicate fiind în realizarea solurilor, vor avea o contribuţie importantă şi în influenţarea compoziţiei chimice a apelor care le traversează.

Mai mult, este cunoscut faptul că unele plante au dovedit că tolerează mari cantităţi de elemente, care chiar şi în doze mici sunt otrăvuri puternice pentru alte specii. Plantele acumulează şi concentrează anumite elemente în celulele lor, în special în organele verzi. De exemplu, aluminiul se concentrează în numeroase plante din familia licopodiaceelor, siliciul în monocotiledonate, sodiul şi clorul în halofite. Unele plante litorale acumulează şi concentrează rubidiul din apele mării, iar radiul se acumulează în genul Lemna primăvara, şi se reîntoarce în apa mării toamna cu moartea plantei. Aceste elemente nu sunt necesare dezvoltării plantelor, iar reţinerea lor este îndependentă de valoarea lor ca nutrienţi.

Este de menţionat faptul că cea mai mare parte din cantitatea de elemente esenţiale ale plantei este inactivă în organismul acestora, fiind stocată în celulă sub formă de rezerve.

Fiind cunoscută capacitatea ridicată a plantelor de a concentra un număr foarte mare de elemente, se evidenţiază şi rolul lor în schimbarea chimismului apelor cu care vin în contact în timpul dezvoltării lor.

Plantele care se dezvoltă pe un sol cu un anumit potenţial în diverse elemente metalice, vor conţine elementele respective la valori de conţinut net superioare şi în acest mod blochează aceste elemente în migraţia lor prin intermediul soluţiilor care circulă în zonele respective. Cele afirmate sunt evidente în diagramele din fig.61, în care sunt redate conţinuturile de U în cenuşa acelor de brad şi în solurile pe care aceste plante se dezvoltă (dintr-o regiune cu mineralizaţii uranifere). Este evidentă îmbogăţirea în cenuşă - până la 260 ppm U - faţă de sol – conţinut maxim 38 ppm U.

Această capacitate de blocare a migraţiei elementelor este, uneori, utilizată pentru a limita infestarea cu elemente nocive a apelor din zonele cu halde de la diferite exploatări miniere. Este cazul haldelor din zona Crucea (Carpaţii Orientali), care au fost acoperite cu vegetatie; ca urmare a activităţii de blocare a U de către aceste plante, cât şi de flora spontană în asociaţie cu activitatea similară realizată de brazii din zonă, apele conţin 7-20 ppb U, faţă de fondul de 0,2 ppb, în timp ce în plante se ajunge la 10-20 ppm U.

Este de menţionat că aceste capacităţi de concentrare a elementelor de către vegetaţie, stau la baza activităţii de prospecţiune biogeochimică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

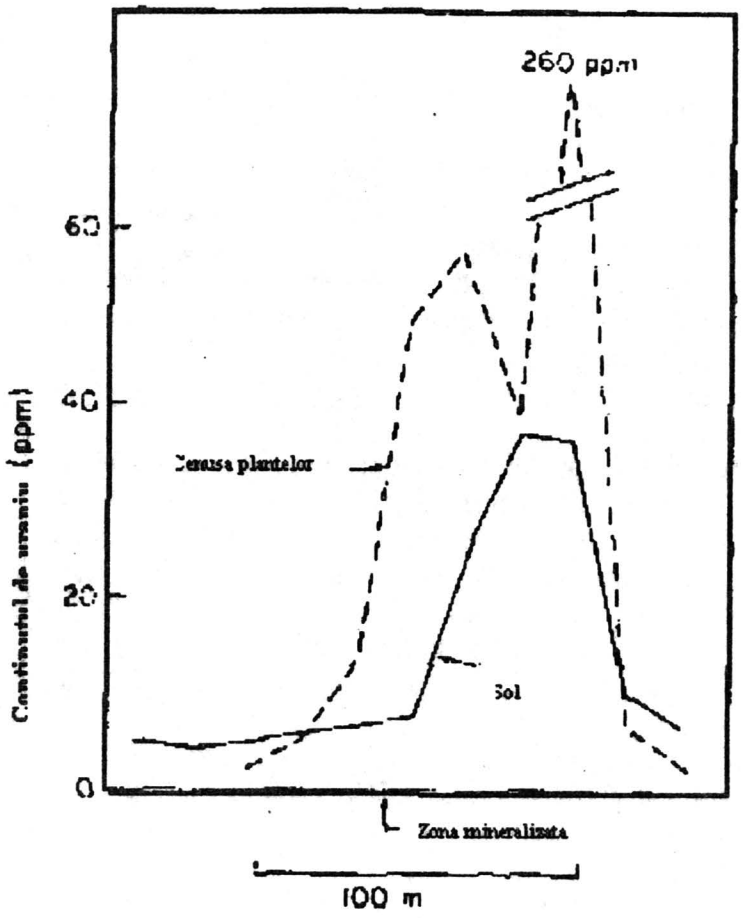


Fig.61. Conţinuturile de U în cenuşa acelor de brad, în comparaţie cu cele corespunzătoare solurilor – Esterel – Franţa (Goldsztein 1957 - din Hawkes, Webb şi Rose, 1979).

3.5.2. EFECTUL MICROORGANISMELOR

Bacteriile, algele, fungii şi alte microorganisme exercită o influenţă deosebită asupra proceselor de dispersie a metalelor în soluri şi în sistemele de suprafaţă drenate. Având un rol deosebit în formarea humusului, microorganismele sunt intens asociate şi cu alte procese importante în reacţiile de schimb a potenţialului redox. Bacteriile care induc în sistem oxidarea (potenţiale redox ridicate), vor favoriza depunerea oxizilor de Fe şi de Mn şi vor duce la formarea sulfaţilor solubili din sulf sau sulfuri.

Experimental s-a dovedit că sunt microorganisme care au capacitatea să precipite Cu nativ şi sulfuri de Cu, din soluţii bogate în sulfat de cupru. Este de menţionat că rolul primordial al bacteriilor în acest tip de reacţii este *catalitic.*

Câteva din efectele microorganismelor asupra compoziţiei chimice a apelor este ilustrat in fig. 62. Microorganismele patogene sunt eliminate din apă prin purificarea acesteia şi crearea calităţii cerute de uzul domestic. Este cunoscut faptul că majoritatea epidemiilor de febră tifoidă, holeră sunt în legătură cu agenţii patogeni din apele netratate corespunzător utilizării lor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

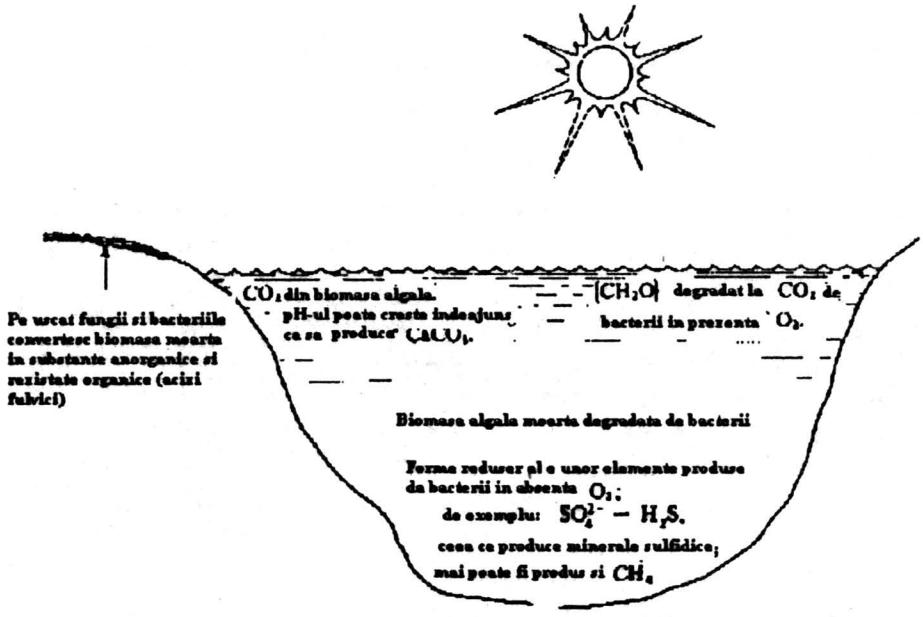


Fig.62. Efectele microorganismelor asupra chimismului apelor naturale

Tot în categoria microorganismelor intră şi viruşii care se caracterizează prin dimensiuni de 1/30 – 1/20 din dimensiunea celulelor bacteriale şi sunt producătorii unor boli ca poliomelita şi hepatita virală. Din cauza acestor dimensiuni şi a caracteristicilor biologice, viruşii sunt greu de izolat. În vederea înlăturării lor din ape se apelează la clorinarea acestora pentru utilizări domestice.

Algele sunt microorganisme care pentru a subzista consumă nutrienţi anorganici şi produc materie organică din bioxid de carbon prin procesul de fotosinteză. În general, nutrienţii utilizaţi de alge sunt carbonul (obţinut din CO_2 sau HCO^-_3), azotul (din NO^-_3), fosforul (din fosfaţi), sulful (din SO^{2-}_4) şi elemente minore ca Na, K, Ca, Mg, Fe, Co şi Mo.

Simplificând la maximum procesul de formare a materiei organice prin procesul de fotosinteză, putem să scriem reacţiile:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \{CH_2O\} + O_2(g)$$

în care $\{CH_2O\}$ reprezintă o unitate de hidrat de carbon, hυ este energia corespunzătoare luminii.

Fogg consideră ca formulă chimică a algei Chlorella $C_{5,7}H_{9,8}O_{2,3}NP_{0,06}$. Utilizând această formulă, exclusiv fosforul, pentru biomasa algală, reacţia de fotosinteză decurge astfel:

$$5{,}7CO_2 + 3{,}4H_2O + NH_3 \xrightarrow{h\nu} C_{5,7}H_{9,8}O_{2,3}N + 6{,}25O_2(g)$$

În absenţa luminii, algele metabolizează materia organică în alte moduri, şi în acest caz suntem în prezenţa unor organisme non-fotosintetice. Aceste alge îşi satisfac necesarul metabolic utilizând energia chimică rezultată din degradarea depozitelor de amidon sau petrol, sau consumând protoplasma algelor cu care coexistă.

Ciupercile sunt organisme non-fotosintetice. Se caracterizează printr-o structură filamentară, uzual de dimensiuni de 5-10 μm. Sunt microorganisme anaerobe şi preferă medii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai acide faţă de bacterii. De asemenea, au o toleranţă mai ridicată faţă de concentraţia diferitelor metale în soluţie în comparaţie cu bacteriile. Ciupercile, se pare, au un rol important în procesele de transformare a celulozei din diferite plante. Astfel, ciupercile au capacitatea şi secretă o enzimă extracelulară, cunoscută cu numele de *celulasă*, care face posibilă trecerea celulozei insolubile într-un hidrat de carbon solubil care poate fi absorbit de celulele fungale. În acest mod cipercile intervin în modificarea compoziţiei chimice a apei pentru că participă la formarea *acizilor humici*, compuşi cu rol important prin interacţiunea lor cu ionii de hidrogen şi de metale.

Bacteriile sunt microorganisme care pot fi alungite (bacillus), sferice (coccus) sau spiralate (vibrios, spiralla, spirochet). Bacteriile pot apare individuale sau în mari grupuri care pot atinge milioane de indivizi. Dimensiunile obişnuite sunt de 0,5-3,0 μm, dar se consideră că pot să ajungă şi până la 50 μm. Ceea ce le caracterizează este faptul că se înmulţesc cu foarte mare uşurinţă prin multiplicare binară şi sunt capabile să producă spori.

Activitatea metabolică a bacteriilor este influenţată de dimensiunile lor, iar datorită raţiei suprafaţă/volum pe care acestea o au foarte mare, mediile bacteriale au acces puternic la substanţele chimice din mediul inconjurător.

Bacteriile se sub-împart în două grupe mari: *autotrofe* şi *heterotrofe*.

Bacteriile autotrofe sunt acelea care-şi sintetizează materia organică într-un mediu complet anorganic. Un exemplu este Gallionella care, în prezenţă de oxigen şi într-un mediu cu NH_4Cl, produce fosfaţi, săruri minerale, CO_2 (sursă de carbon) şi FeS solidă (sursă de energie). Una dintre reacţiile obişnuite este:

$$4FeS(s) + 9O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 4SO^{2-}_4 + 8H^+$$

Startul este acest material anorganic simplu, iar bacteria autotrofă este capabilă să sintetizeze cele mai complicate proteine, enzime şi alţi compuşi organici care îi sunt necesari activităţii sale vitale.

Bacteriile heterotrofe depind numai de compuşi organici, care împreună cu energia lor fac posibilă redistribuirea carbonului pentru edificarea biomasei proprii. Această categorie de bacterii reprezintă principalele microorganisme responsabile de accidente de poluarea apelor cu materie organică.

Bacteriile mai pot fi grupate şi ca *bacterii aerobe* şi *bacterii anaerobe*. Această clasificare ţine cont de modul în care oxigenul le este sau nu necesar bacteriilor pentru activitatea lor vitală.

Bacteriile aerobe utilizează oxigenul şi se dovedesc receptoare şi de electroni, în conformitate cu reacţia:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$$

Bacteriile anaerobe funcţionează în medii complet lipsite de oxigen molecular. Adesea molecula de oxigen este toxică pentru acest tip de bacterii.

Este posibilă şi existenţa *bacteriilor facultative*, care utilizează oxigenul liber când el este prezent în mediul de dezvoltare al acestora şi care utilizează alte substanţe ca receptor de electroni (oxidante) când moleculele de oxigen nu sunt prezente în mediul lor de dezvoltare. Substituenţi obişnuiţi din ape sunt ionii de azotaţi sau de sulfaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.2.1. Oxidare şi reducere microbială

Bacteriile obţin energia necesară proceselor lor metabolice şi de reproducere mediind reacţiile de oxido-reducere. Cele mai însemnate reacţii de modificare a potenţialului redox din mediul înconjurător se desfăşoară sub acţiunea bacteriilor. Sintetic aceste reacţii sunt cuprinse în tabelul 26.

Tabelul 26

Principalele reacţii de oxidare şi reducere mediate de bacterii

	Oxidare	$pE^0(w)^1$		Reducere	$pE^0(w)^1$
(1)	$\frac{1}{4}[CH_2O] + \frac{1}{4}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{4}CO_2(g) + H^+(w) + e$	−1.20	(A)	$\frac{1}{4}O_2(g) + H^+(w) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2O$	−13.75
(1a)	$\frac{1}{2}HCOO^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+(w) + e$	−0.73	(B)	$\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+(w) + e \rightleftharpoons \frac{1}{10}N_2(g) + \frac{3}{5}H_2O$	+12.65
(1b)	$\frac{1}{2}[CH_2O] + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}HCOO^- + \frac{3}{2}H^+(w) + e$	−7.68	(C)	$\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+(w) + e \rightleftharpoons \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$	+6.15
(1c)	$\frac{1}{2}CH_3OH \rightleftharpoons \frac{1}{2}[CH_2O] + H^+(w) + e$	−3.01	(D)	$\frac{1}{2}[CH_2O] + H^+(w) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}CH_3OH$	3.01
(1d)	$\frac{1}{2}CH_4(g) + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}CH_3OH + H^+(w) + e$	+2.88	(E)	$\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+(w) + e \rightleftharpoons \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	−3.75
(2)	$\frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+(w) + e$	−3.75	(F)	$\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+(w) + e \rightleftharpoons \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	−4.13
(3)	$\frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+(w) + e$	+6.16	(G)	$\frac{1}{6}N_2 + \frac{4}{3}H^+(w) + e \rightleftharpoons \frac{1}{3}NH_4^+$	−4.68
(4)	$FeCO_3(s) + 2H_2O \rightleftharpoons FeOOH(s) + HCO_3^-$ (10^{-3}) $+ 2H^+(w) + e$	1.67			
(5)	$\frac{1}{2}MnCO_3(s) + H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}MnO_2(s) + \frac{1}{2}HCO_3^-$ (10^{-4}) $+ \frac{3}{2}H^+(w) + e$	8.5			

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bacteriile sunt implicate în numeroase cicluri naturale ale unor elemente importante ca azot, carbon şi sulf. De asemenea sunt responsabile şi de formarea unor depozite naturale interesante pentru fier şi mangan. În cele ce urmează vom discuta o serie de reacţii în care sunt implicate bacteriile şi care duc la modificarea chimismului apelor.

3.5.2.2. Transformarea microbială a carbonului

Carbonul este un element esenţial al celulei microorganismelor. Pentru numeroase microorganisme procesul de schimbare a stării de oxidare a carbonului stă la baza metabolismului acestora. Transformările chimice ale carbonului au importanţă mare în influenţarea mediului. Astfel, când algele sau alte plante fixează CO_2 în hidraţi de carbon, reprezentaţi de $\{CH_2O\}$,

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \{CH_2O\} + O_2(g)$$

carbonul îşi schimbă starea de oxidare de la +4 la 0. Energia razei luminoase este înmagazinată ca energie chimică a produsului organic.

În prezenţă de oxigen se produce degradarea materiei organice, iar acest tip de degradare aerobică se desfăşoară în conformitate cu reacţia:

$$\frac{1}{4}\{CH_4O\} + \frac{1}{4}O_2(g) \leftrightarrow \frac{1}{4}CO_2 + \frac{1}{4}H_2O$$

Descompunerea parţial microbiană a materiei organice este un pas important în formarea turbei, a cărbunilor, şisturilor bituminoase şi a petrolului. În condiţii reducătoare, întâlnite în unele ape, conţinutul în oxigen al materialului vegetal (cu formula empirică generală $\{CH_2O\}$) este în scădere, iar materialul care se dezvoltă se va caracteriza printr-un conţinut mai ridicat în carbon.

Bacteriile producătoare de metan

Producerea de metan în sedimente anoxice este favorizată de nivelul ridicat de materie organică şi scăzut de azotaţi şi sulfaţi. În procesul de formare a metanului, un rol esenţial îl are ciclul local şi global al carbonului. Acest proces este sursa a 80% din metanul existent în atmosferă.

Carbonul din metanul produs microbial poate proveni din diverse procese de reducere a CO_2 sau din fermentarea materiei organice. Când CO_2 este receptor al unui electron, în absenţa oxigenului, se produce metan gazos:

$$\frac{1}{8}CO_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{4}H_2O$$

Această reacţie este mediată de bacteriile producătoare de metan în conformitate cu reacţia:

$$\frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^-$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Degradarea materiei organice prin intermediul bacteriilor producătoare de metan se realizează în conformitate cu reacţia dedusă din cele două reacţii anterioare:

$$\frac{1}{4}\{CH_2O\} \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{8}CO_2$$

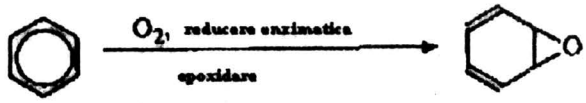
Această reacţie, în realitate se desfăşoară în urma unor procese foarte complicate, este o reacţie de fermentaţie, în cadrul căreia, ambii agenţi, atât de oxidare cât şi de reducere sunt reprezentaţi de materia organică.

Bacteriile care generează metan sunt de patru categorii, foarte diferite ca morfologie şi anume: *Methanobacterium, Methanobacillus, Methanococcus* şi *Methanosarcina*. Bacteriile producătoare de metan sunt obligatoriu anaerobe şi nu tolerează prezenţa moleculelor de oxigen. Fprmarea metanului este un proces responsabil de degradarea unei mari cantităţi de deşeuri organice.

Sunt şi bacterii care oxidează metanul în condiţii aerobe. Una dintre aceste bacterii este *Methanomonas* care este specializată strict să utilizeze pentru necesarul vital metanul, iar metanolul, formaldehida şi acidul formic fiind stadii intermediare în procesul de oxidare a metanului cu degajare de bioxid de carbon.

Monoxidul de carbon poate fi utilizat de o serie de microorganisme. Astfel, monoxidul de carbon este mutat din atmosferă la contactul cu solul. Există ciuperci capabile să metabolizeze oxidul de carbon, şi sunt posibile apariţii de specii ca Penicillium şi Aspergilus. Există posibilitatea ca şi unele bacterii să fie implicate în procesul de îndepărtare a CO.

Biodegradarea materiei organice în ,mediu acvatic sau terestru este un proces cu implicaţii majore asupra calităţii mediului. Astfel este cunoscut faptul că fungicidele sunt compuşi antimicrobiali în acţiune. Ierbicidele sunt utilizate pentru a realiza un control asupra diferitelor specii de plante, iar insecticidele pentru controlul insectelor (a daunătorilor specializaţi). Toate acestea sunt utilizate în ideea de a nu acţiona în detrimentul microorganismelor. Aceste procese se realizează printr-o serie de mecanisme. Astfel este procesul de oxidare, care are loc sub acţiunea unor enzime oxigenate ce apar prin acţiunea catalitică a microorganismelor. Un exemplu obişnuit în mediul natural este *epoxidarea* care constă în adiţionarea unui atom de oxigen de către doi atomi de carbon într-o structură nesaturată.



Acest tip de reacţii este foarte important pentru că în cele mai multe cazuri, în urma atacului asupra structurii aromatice apar unii compuşi xenobiotici.

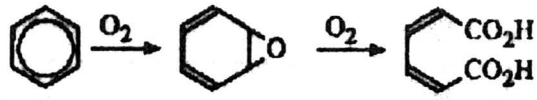
Oxidarea microbială a hidrocarburilor este un fenomen deosebit de important pentru mediu, pentru că reprezintă prima fază în procesul de eliminare a compuşilor infestatori în ape şi soluri din deşeurile petrolifere. Bacterii capabile să degradeze hidrocarburile sunt: *Micrococcus, Pseudomonas, Mycrobacterium şi Nocardia.* Cel mai obişnuit mod de oxidare microbială a hidrocarburilor din categoria alcanilor este conversia grupării terminale $-CH_3$ în grupa $-CO_2$. Un mod mai puţin obişnuit constă în adiţia unui atom de oxigen la carbonul care nu este carbon terminal şi formarea unei cetone C=O.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

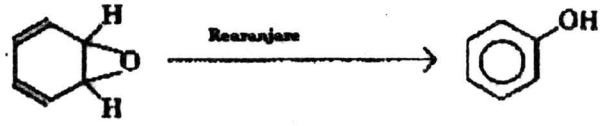
Obişnuit reacţia decurge astfel:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H + 3O_2 \rightarrow CH_3CH_2CO_2H + 2CO_2 + 2H_2O$$

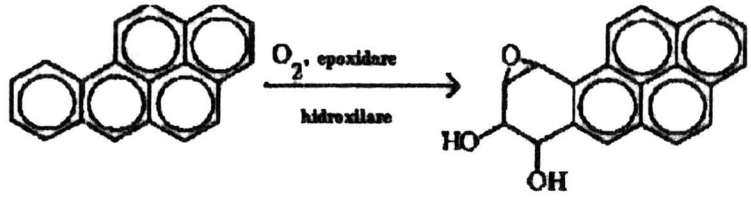
Hidrocarburile aromatice sunt foarte susceptibile la oxidarea microbială, în conformitate cu:



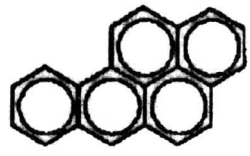
Hidroxilarea adesea însoţeşte oxidarea microbială. Ea reprezintă procesul de atracţie faţă de gruparea –OH din structura hidrocarburilor. Procesul constă în rearanjarea structurii compusului obţinut prin *epoxidare* cu formare de benzen epoxid.



Hidroxilarea se poate realiza şi cu adiţionarea mai multor grupe epoxidice. Un exemplu de hidrolizare şi epoxidare este producerea metabolică a 7,8 diol 9,10 epoxid benzopiren în conformitate cu reacţia:



Este de menţionat faptul că *benzopirenul* provine din degradarea biotică a compuşilor aromatici:

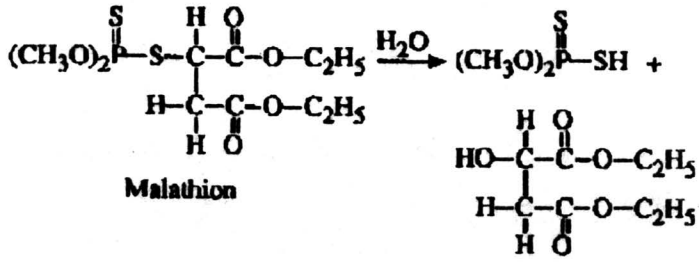


Alte procese uzuale sunt cele de *hidroliză* care constau în adiţionarea de molecule de H_2O la moleculele diferiţilor compuşi din categoria esterilor din pesticide, amide şi esteri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

organofosforici care sunt poluanți obișnuiți.

O specie care realizează hidroliză enzimatică este Pseudomonas, care este capabilă să degradeze pesticidele în conformitate cu reacția:

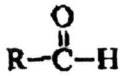
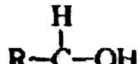
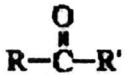
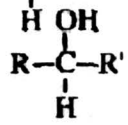
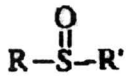
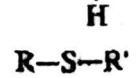
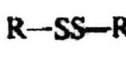
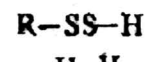
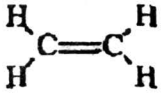
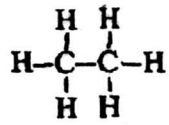
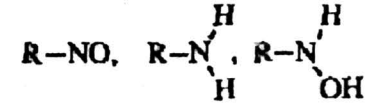


Malathion

Microorganismele au capacitatea să reducă, prin procese de reducere enzimatică, o serie de grupări organice ale materiei organice supuse degradării, în conformitate cu tabelul 27.

Tabelul 27

Grupe funcționale degradate prin reducere microbială

Grupări	Procese	Produse
	Reducere aldehidică	
	Reducere cetonică	
	Reducere sulfoxidică	
	Reducere disulfidică	
	Reducere alchenică	
	Nitro-reducere	

Un rol însemnat în procesele de degradare biotică a materiei organice îl au reacțiile prin intermediul cărora se realizează ruperea structurilor aromatice. De asemenea, sunt cunoscuți numeroși compuși organici întâlniți în ape și soluri, care conțin grupări $-CH_3$ – metil, care sunt atacați cu atomi de O, N și S. Un important pas în metabolismul microbial al numeroșilor compuși de acest tip îl constituie *dezalkilarea*, înlocuirea grupării alchil cu H (fig. 63).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

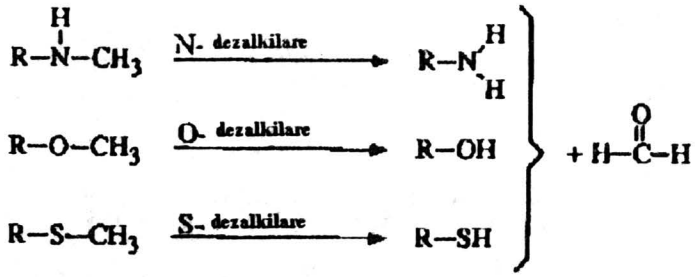


Fig. 63. Reacţii de dezalkilare, înlocuirea grupării $-CH_3$ cu N, S sau O din materia organică

Exemple de acest tip sunt specifice pentru O – dezalkilarea insecticidelor cu metoxiclor, N – dezalkilarea insecticidelor cu carbaxil, S – dezalkilarea infestărilor cu dimetil mercaptan.

3.5.2.3. Transformările microbiale ale compuşilor cu N

Unele dintre cele mai importante reacţii chimice mediaite de microorganisme sunt acelea care se desfăşoară în ape şi în soluri şi care realizează transformarea compuşilor cu azot.

Sintetic, aceste procese sunt redate în fig.64, care cuprinde *ciclul azotului*. În acest ciclu al azotului este descrisă dinamica proceselor de interschimbare a azotului între atmosferă, materie organică şi compuşii anorganici.

Transformările biochimice pe care le suportă azotul sunt de mai multe tipuri şi anume: *fixarea azotului*, care constă în fixarea moleculei de N de către materia organică; *nitrificarea*, proces de oxidare a amoniului la nitraţi; *reducerea nitraţilor*, care constă în procesul de modificare a valenţelor azotului din compuşii săi cu atingerea unui stadiu în care azotul are o valenţă mai scăzută; *denitrificarea* – proces prin care nitraţii şi nitriţii trec în N_2. Aceste procese le vom discuta mai pe larg în cele ce urmează.

Fixarea azotului prin procesele microbiale, constă în înmagazinarea azotului atmosferic în combinaţii chimice în conformitate cu reacţia:

$$3\{CH_2O\} + 2N_2 + 3H_2O + 4H^+ \rightarrow 3CO_2 + 4NH_4^+$$

Azotul fixat biochimic este esenţial pentru plantele cultivate în absenţa fertilizării sintetice. Numeroase sunt microorganismele care au capacitatea să fixeze azotul. Bacteriile acvatice care au această capacitate de fixare a azotului fotosintetic sunt cunoscute ca *Azobacterii* şi sunt numeroase specii de *Clostridium*. De asemenea, o serie de alge, dintre cele albastre-verzi pot realiza fixarea azotului atmosferic. Una din cele mai cunoscute bacterii care fixează azotul este *Rhizobium*, care trăieşte într-o simbioză perfectă cu legumele. Aceste bacterii au capacitatea să formeze în rădăcinile plantei o serie de noduli care sunt ataşaţi acesteia şi care irită firele de radăcină dezvoltate ale acestora. În acest mod nodulii formaţi sunt conectaţi la sistemul vascular al plantei, făcând posibil ca bacteria să-şi obţină energia, produsă fotosintetic, direct din plantă. În acest mod, planta furnizează energie necesară ruperii triplei legături a moleculei de azot, transformă azotul într-o formă redusă, uşor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

asimilabilă de către plantă.Când legumele mor şi putrezesc NH_4^+ realizat este transformat de microorganisme în ioni de azotaţi care vor fi utilizaţi de alte tipuri de plante.

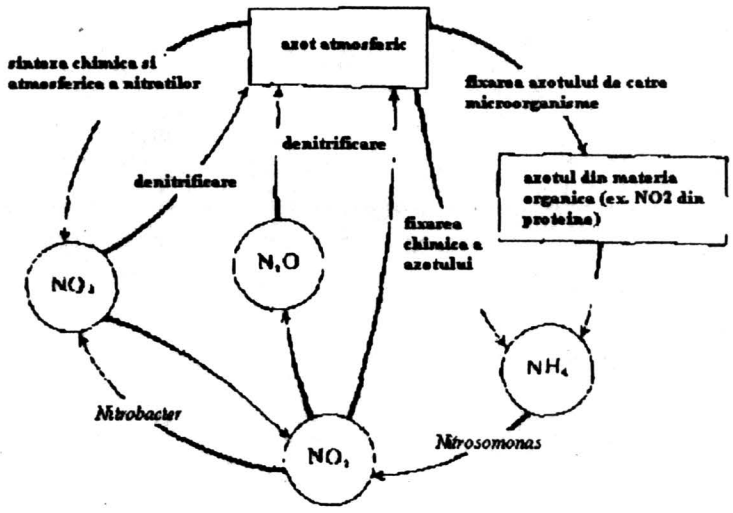


Fig. 64. Ciclul azotului.

Unele angiosperme neleguminoase realizează acelaşi tip de proces cu ajutorul unor bacterii actinomicete, cu acelaşi rezultat.

Sunt o serie de bacterii care asociate cu iarba sunt stimulate de aceasta pentru a realiza procesul de fixare a azotului. Una din aceste bacterii este cunoscută cu numele de *Spirillum lipoferum*. În mediu tropical, acest tip de bacterie are capacitatea de a fixa azot de ordinul a 100kg/ha pe an pentru fiecare individ.

Nitrificarea, transformarea N^{3+} la N^{5+}, este foarte obişnuită şi se întâlneşte frecvent în ape şi soluri. Azotul acvatic, în echilibru termodinamic cu aerul este de tipul N^{5+} ca NO_2^-. În cea mai mare parte a compuşilor biologici, azotul este de tipul N^{3+}, ca $-NH_2$ în aminoacizi. Reacţia de nitrificare se desfăşoară pornind de la:

$$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{8}NH_4^+ \rightarrow \frac{1}{8}NO_3^- + \frac{1}{4}H^+ + \frac{1}{8}H_2O$$

Procesul de transformare a azotului amoniacal este posibil dacă aeraţia este puternică. În natură, nitrificarea este catalizată de două grupuri de bacterii: *Nitrosomonas şi Nitrobacter*. *Nitrosomonas* realizează transformarea amoniacului în azotiţi:

$$NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow H^+ + NO_2^- + H_2O$$

iar *Nitrobacter* realizează trecerea azotiţilor în azotaţi:

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^-$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ambele tipuri de bacterii sunt bacterii aerobe, utilizând molecule de oxigen O_2.

Pentru realizarea reacţiei de trecere a amoniului în nitriţi, în concordanţă cu reacţia de mai jos, este necesar ca pH-ul să fie 7:

$$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{6}NH_4^+ \rightarrow \frac{1}{6}NO_2 + \frac{1}{3}H^+ + \frac{1}{6}H_2O$$

Formarea nitraţilor este cunoscută în general cu termenul de *reducerea nitritaţilor* şi se referă la procesele microbiale prin care azotul din compuşii chimici este redus, este adus la o stare de oxidare inferioară. Acest proces se produce prin trecerea de la valenţe +5 la +3. Azotul este un component esenţial al proteinelor, şi unele organisme au capacitatea să folosească azotul din azotaţi pentru sintetizarea proteinelor. Pentru început se reduce azotul la valenţa +3.

În general, reacţia se desfăşoară astfel:

$$\frac{1}{3}NO_3^- + \frac{1}{4}\{CH_2O\} \rightarrow \frac{1}{2}NO_2^- + \frac{1}{4}H_2O + \frac{1}{4}CO_2$$

Unul din factorii care limitează aceste procese este relativ scăzuta concentraţie a ionului NO_3^- în cea mai mare parte a apelor. Mai mult, forma de NO_2^- este un compus toxic pentru bacterii. Azotatul de sodiu este principalul ajutor în desfăşurarea proceselor de acest tip în lagunele care se caracterizează printr-un deficit de oxigen.

Denitrificarea este procesul prin care se realizează reducerea azotaţilor la azot în stare gazoasă, în conformitate cu reacţia:

$$\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{5}H^+ \rightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{1}{4}CO_2 + \frac{7}{20}H_2O$$

Denitrificarea este un proces foarte important în natură. Este procesul prin care azotul fixat se reântoarce în atmosferă. Pe baza acestui proces este posibilă curăţarea apelor prin tratarea lor adecvată în direcţia îndepărtării nutrienţilor cu azot.

Pierderea azotului în atmosferă se realizează şi ca NO_2 sau NO prin intermediul bacteriilor denitrifiante care acţionează asupra azotaţilor şi/sau azotiţilor. Acest tip de compuşi apar în situaţia în care în soluri sunt concentraţii scăzute în NO_3^-, NO_2^- şi O_2.

Compuşii cu oxigen ai azotului sunt alături de O_2 şi de SO_4^{2-} agenţi oxidanţi ai materiei organice din ape şi soluri. Concentraţia de O_2, NO_3^- şi SO_4^{2-} dizolvaţi în apă este funcţie de materia organică totală metabolizată, fig.65.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

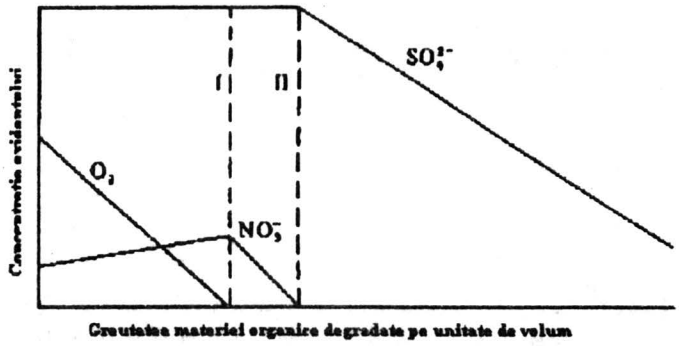


Fig.65. Oxidarea materiei organice de O_2, NO_3^- şi SO_4^{2-}.

Acest tip de procese se pot exprima sintetic astfel:

O_2 + materie organică → produşi
NO_3^- + materie organică → produşi
SO_4^{2-} + materie organică → produşi

Atâta timp cât este oxigen molecular O_2 prezent, materia organică poate produce mici cantităţi de nitraţi. După expulzarea oxigenului molecular, nitraţii devin agenţi de oxidare favorabili. Concentraţia acestora scade de la o valoare maximă (I) la zero (II). Sulfaţii, care se găsesc prezenţi în concentraţie ridicată, în exces faţă de ceilalţi (O_2 şi NO_2^-) încep să fie receptori de electroni şi astfel se continuă biodegradarea materiei organice.

3.5.2.4. Transformarea microbială a compuşilor cu fosfor şi sulf

Compuşii cu fosfor sunt biodegradabili şi este importantă comportarea lor pentru că influenţează calitatea mediului. Prezenţa lor este în legătură cu două surse. Prima sursă este reprezentată de nutrienţii ortofosfatici algali proveniţi din hidroliza polifosfaţilor. Ca sursă secundară se detaşează insecticidele organofosfatice.

Reacţile care trebuie luate în calcul când discutăm prima sursă sunt în legătură cu hidroliza polifosfaţilor. Toţi aceşti polifosfaţi au capacitatea să hidrolizeze şi să treacă în compuşi simpli solubili în apă. Rata de hidroliză depinde de numeroşi factori, printre care valoarea pH-ului este foarte importantă. Produşii obţinuţi din hidroliză sunt ortofosfaţi. Reacţia de hidroliză, privită simplist, este cea care porneşte de la acidul pirofosforic şi ajunge la acidul ortofosforic:

$$H_4P_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

Cercetările au arătat că acest tip de reacţii se desfăşoară sub acţiunea catalitică a algelor sau a altor microorganisme specializate.

Cea de a doua sursă este constituită din compuşii organofosforici care, în cea mai mare parte sunt şi purtători de sulf. Acestea sunt de tipul *fosforotionaţi* şi *fosforditionaţi* – compuşi utilizaţi ca insecticide (fig.66).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

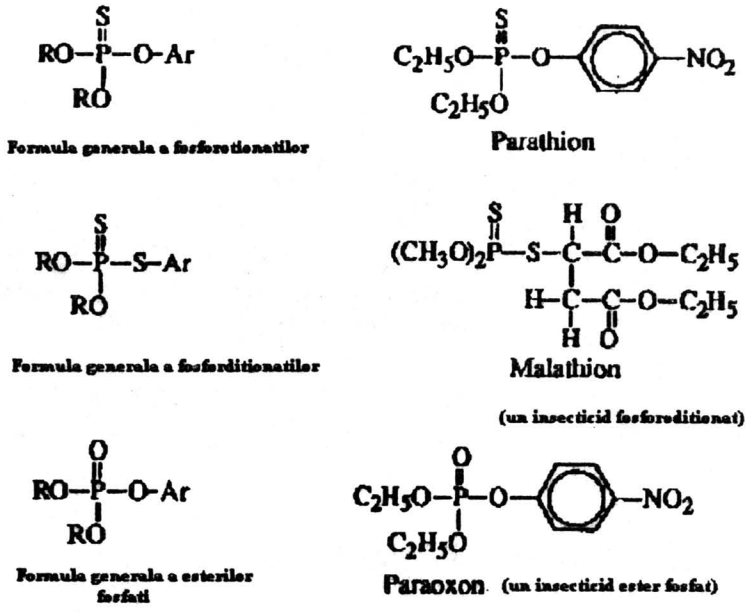
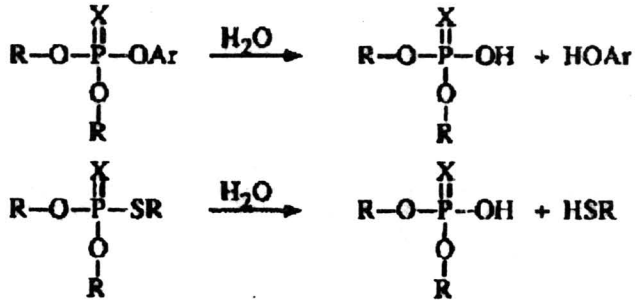


Fig.66. Compuşii cu fosfor legaţi de insecticide

În această figură R = radical de hidrocarbură alchilică, iar Ar frecvent radical de hidrocarbură aromatică.

Activitatea acestor compuşi cu acţiune insecticidă constă în transformarea metabolică a P=S în P=O, oxidare desulfurantă cu trecere de la *Parathion* la *Paraoxon* reacţie care face posibilă activitatea toxică a insecticidelor respective. Biodegradarea insecticidelor se realizează adesea prin procese de hidroliză.

Reacţiile se desfăşoară astfel:



În care R şi Ar au semnificaţia arătată, iar X este altceva decât S sau O.

Compuşii cu sulf sunt obişnuiţi în ape, iar ionul SO_4^{2-} apare la concentraţii foarte variabile. Compuşii organici cu sulf sunt şi ei prezenţi în ape şi au o origine naturală, dar sunt şi numeroase specii provenite din poluanţi.

Este o interesantă analogie între comportarea sulfului şi a azotului. Astfel sulful, în materialul depus este prezent în cea mai mare parte în stare redusă, de exemplu ca grupare HS^-. Azotul, în acelaşi material, este prezent la valenţe +3 ca $-NH_2$. Când compuşii organici cu sulf sunt descompuşi bacterial, produsul cu sulf va fi de tipul H_2S. Când compuşii organici cu azot sunt degradaţi tot bacterial, formele reduse ale azotului vor fi NH_3 sau NH_4^+. Astfel

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este posibil ca prin acţiunea microorganismelor, să se ajungă la formarea de azot din compuşii organici cu azot şi de sulf din compuşii organici cu sulf. În condiţiile prezenţei oxigenului, o serie de bacterii convertesc forma redusă a sulfului în forma oxidată SO_4^{2-}, iar alte bacterii catalizează reacţiile de oxidare a formei reduse a azotului la ioni de azotaţi NO_3^-.

Oxidarea H_2S şi reducerea bacteriană a sulfaţilor

Bacteria *Desulfovibrio* poate reduce ionii de sulfat în H_2S. Reacţia se desfăşoară astfel:

$$SO_4^{2-} + 2\{CH_2O\} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2CO_2 + 2H_2O$$

Oxidarea materiei organice sub acţiunea acestor bacterii în general se termină cu apariţia acidului acetic, compus care este întâlnit în apele de fund.

Concentraţia mare a ionului sulfat în apele de mare duce la apariţia unei cantităţi apreciabile de H_2S prin intermediul reacţiilor de biodegradare a materiei organice şi favorizează poluarea în zonele de coastă, reprezentând şi o sursă pentru sulful atmosferic.

Reacţiile de tipul degradării bacteriene intervine şi în cazul depozitelor de sulfat de calciu pe contul cărora apare sulf elementar înmagazinat în porii calcarelor. Generalizând această reacţie chimică, procesul decurge astfel:

$$2CaSO_4 + 3\{CH_2O\} \xrightarrow{Bacterii} 2CaCO_3 + 2S + CO_2 + 3H_2O$$

Există bacterii care reduc ionul sulfat la H_2S şi altele oxidează ionul S^{2-} la trepte superioare de valenţă. Aceste bacterii sulfuroase purpurii şi verzi îşi procură energia necesară metabolismului din oxidarea H_2S. Ele utilizează CO_2 ca sursă de carbon şi sunt strict anaerobe.

Bacteriile sulfuroase colorate sunt aerobe şi pot folosi oxigenul molecular pentru a oxida H_2S:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

sulful elementar,

$$2S + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

sau tiosulfaţii:

$$S_2O_3^{2-} + H_2O + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Oxidarea sulfului se realizează cu formare de acid sulfuric, un acid puternic. Una dintre bacteriile colorate, *Thiobacillus thiooxidans* tolerează acidul sufuric până la o concentraţie de 1 normal, toleranţă foarte ridicată. Sulful elementar, format prin acest tip de procese este uzual în natură.

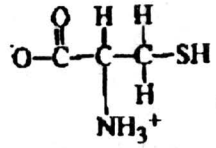
Degradarea compuşilor cu sulf mediată de microorganisme. Sulful participă la compoziţia a numeroşi compuşi organici. Ca o consecinţă a acestui fapt este apariţia sa frecventă în ape în legătură cu compuşi naturali sau proveniţi din diverşi poluanţi. Degradarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acestor compuşi cu ajutorul proceselor microbiale va avea un efect benefic în păstrarea calităţii apei. Grupările cele mai obişnuite purtătoare de sulf întâlnite în ape şi provenind din compuşii organici

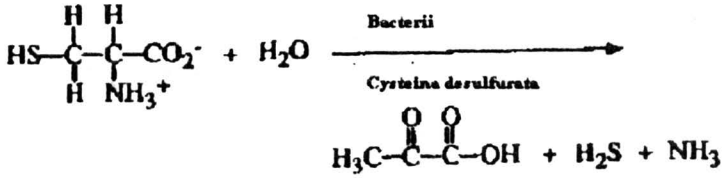
O S
II II

cu sulf sunt: hidrosulfură (-SH), disulfură (-SS-), sulfoxid (-S-), tiocetonă (-C-), acid sulfonic ($-SO_2OH$), sulf (-S-), tiazole (heterociclii cu sulf). Proteinele conţin numeroşi aminoacizi cu grupe funcţionale cu sulf-cysteină.



Cysteina

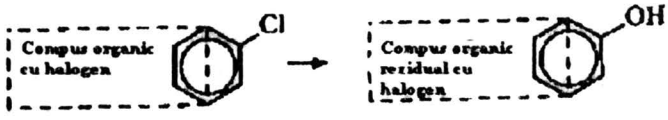
Degradarea biotică a compuşilor organici cu sulf de tipul aminoacizilor cu sulf duc la eliberarea unor compuşi volatili de tipul metiltiol CH_3SH, dimetilsulfură CH_3SSCH_3, cunoscuţi şi cu numele de mercaptani şi care se caracterizează printr-un miros pătrunzător şi foarte neplăcut. Reacţia specifică de formare a H_2S din cysteină prin intermediul bacteriilor se realizează în urma procesului de desulfhidrare a acestuia şi eliberare de acid piruvic:



Aceste reacţii sunt numai câteva dintre numeroasele reacţii care însoţesc procesele ce au loc sub acţiunea de biodegradare a compuşilor cu sulf.

3.5.2.5. Transformarea microbială a compuşilor organici halogenaţi

Dehalogenarea este procesul prin care este îndepărtat atomul de halogen din structura unui compus. Sintetic acest proces se poate exprima astfel:



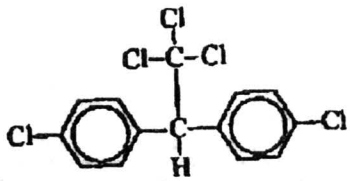
Microorganismele au nevoie să utilizeze pentru necesarul metabolic carbonul din structura compusului organic cu halogen (organohalide).

De obicei aceste procese se realizează prin coabitarea mai multor tipuri de

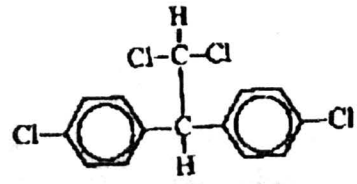
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

microorganisme care, prin fenomene de cometabolism, îşi împart pentru nevoile vitale un compus organic cu halogeni (organohalid), utilizând fiecare partea din compus care ii este folositoare.

Conversia de la DDT constă în înlocuirea Cl cu H.

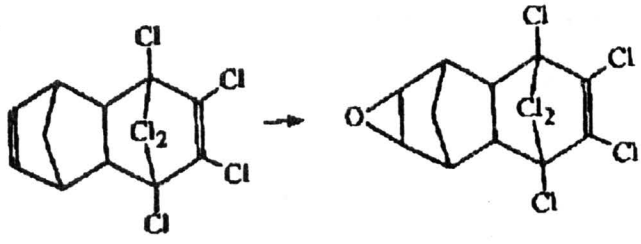


DDT



DDD

Dintre cei doi compuşi, DDD este mai toxic faţă de DDT şi se utilizează în pesticide. În unele situaţii bacteriile mediază şi transformarea aldrinului în dialdrin.



3.5.2.6. Transformarea microbială a metalelor şi metaloidelor

Numeroase bacterii, dintre care menţionăm *Ferrobacillus, Gallionella* şi o serie de forme de *Sphaerotilus* utilizează compuşii cu fier pentru a-şi obţine energia necesară metabolismului.

Aceste bacterii catalizează oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} cu oxigen molecular:

$$4Fe^{2+} + 4H^{+} + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

Sursa de carbon pentru numeroase tipuri de bacterii o reprezintă CO_2. Capacitatea acestor bacterii de a-şi procura necesarul vieţii din domeniul anorganic face posibilă dezvoltarea lor în lipsa materiei organice.

Oxidarea Fe^{2+} mediată de microorganisme nu este foarte eficientă pentru obţinerea energiei necesară proceselor metabolice. Pentru reacţia:

$$FeCO_{3(s)} + \frac{1}{4}O_2 + \frac{3}{4}H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + CO_2 ,$$

energia degajată pentru un electron-mol este de 10Kcal. Este necesară o cantitate de 220g de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fe^{2+} pentru a se oxida şi a produce energia necesară metabolizării a 1g C celular. S-a calculat că pentru obţinerea 1g C celular se produce aproximativ 430g $Fe(OH)_3$ solid. Din acest motiv se observă apariţia unor depozite largi de $Fe(OH)_3$ în zonele în care se evidenţiază bacterii ferooxidans.

La pH neutru, bacteriile care utilizează energia produsă de oxidarea Fe^{2+} în aer, obligatoriu trebuie să medieze acest proces în condiţii aerobe prin acţiunea directă a O_2. Procesul se desfăşoară cu uşurinţă şi rapid. Din această cauză aceste bacterii se dezvoltă puternic în zonele în care este asigurată sursa de oxigen şi de Fe^{2+}. În aceste zone, prezenţa bacteriilor ferooxidans face să crească *gradientul organismelor* şi din această cauză influenţează potenţialul redox al zonei. Bacteriile din această categorie au un rol important în ciclul manganului în sistemul mărilor şi oceanelor. În realizarea nodulilor de mangan, o potenţială sursă de mangan, cupru, nichel, cobalt, o putem aprecia ca fiind medierea enzimatică de către bacteriile de diferite specii a proceselor de oxido-reducere a acestor elemente.

Ape acide de mină – adesea sunt o consecinţă a acţiunii bacteriale asupra compuşilor metalici şi duc la creşterea aciditătii apelor care drenează aceste zone, cu o influenţă nedorită asupra mediului înconjurător. Multe ape de mină sunt în legătură cu zăcămintele de cărbuni sau cu acumulări de sulfuri metalice şi se dovedesc a fi practic sterile, datorită acestei aciditătii ridicate.

Apele acide de mină sunt rezultatul produselor de oxidare a piritei, FeS_2, cu producere de acid sulfuric. Microorganismele sunt în directă legătură cu desfăşurarea globală a procesului care constă în dezvoltarea mai multor reacţii. Prima reacţie este de oxidare a piritei:

$$2FeS_{2(s)} + 2H_2O + 7O_2 \rightarrow 4H^+ + 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+}$$

Următorul pas este oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+}:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

Acest proces se desfăşoară încet la pH-uri scăzute. Sub pH = 3,5 oxidarea fierului este catalizată de bacterii de fier – *Thiobacillus ferrooxidans*, iar la pH ce variază între 3,5 şi 4,5 este catalizată de o varietate a lui *Metallogenium*. Alte bacterii întâlnite în apele de mină sunt: *Thiobacillus thiooxidans* şi *Ferrobacillus ferrooxidans*. Fierul feric este capabil să favorizeze dizolvarea piritei:

$$FeS_{2(s)} + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

Această reacţie în asociere cu reacţia anterioară constituie ciclul de solubilizare a piritei. $Fe(H_2O)_6^{3+}$ este un ion acid care la pH de până la 3 face ca ionul Fe^{3+} să precipite ca $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+$$

Acest compus rezultat, $Fe(OH)_3$, este foarte des întâlnit în depunerile de pe fundul cursurilor de ape care drenează diferite mine şi este uşor de sesizat prin culoarea sa galbenă sau brun-roşcată şi starea sa gelatinoasă. Componentul care rămâne în apele de mină, în urma acestor reacţii, este acidul sulfuric, care este foarte toxic şi are efecte nedorite.

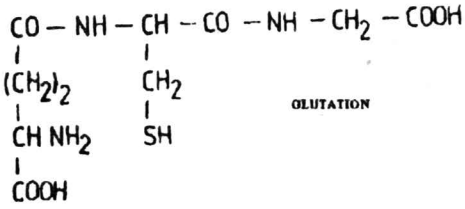
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Principalul efect al acestor ape este că prin aciditatea lor crescută pot modifica substanţial chimismul mediului în care se gasesc. Un mod de a se modifica această aciditate este tratarea acestor ape cu roci carbonatice, după reacţia:

$$CaCO_{3(s)} + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O + CO_{2(G)}$$

Din cauză că fierul se găseşte în general ca Fe^{3+}, $Fe(OH)_3$ precipită la un pH crescut. Ionul Fe^{3+} hidratat duce la formarea de produşi oxidici care apar ca particule în rocile carbonatate cu structură destul de puţin permeabilă. Acest efect face posibilă neutraluzarea apelor acide de mină.

Tranziţia microbială a seleniului. Seleniul reprezintă şi el subiectul reacţiilor de oxidare şi reducere bacterială. Această transformare a seleniului este deosebit de importantă pentru că acest element are rol crucial în nutriţie. În organism joacă rol de antioxidant natural. În această calitate el contribuie la întârzierea oxidării acizilor graşi polinesaturaţi. Seleniul joacă rol în catalizarea oxidării *glutationului*, prin participarea sa în constituţia unei enzime cunoscută cu numele de glutationperoxidază.



Datorită constituţiei sale chimice, această enzimă are rol în protejarea hemoglobinei de a nu fi oxidată excesiv. Seleniul asociat cu vitamina E intervine în procesele metabolice de oxidare şi are capacitatea de a economisi vitamina E. Tot asociat cu vitamina E, are rol în procesele de creştere. Necesarul de Se al organismului uman este foarte redus, dar prezenţa sa este indispensabilă (oligoelement). Cantităţi de 5-10 ppm devin toxice.

Surse alimentare de Se sunt în special vegetalele, iar cele mai bogate sunt: boabele de cereale, roşiile şi ceapa. În organismul uman, este cu rol de oligoelement şi conţinutul este de 13-20 mg Se la adulţi.

Exces de Se prezintă de obicei persoanele care lucrează în industria electronică, a sticlăriei şi a coloranţilor. Deficitul de Se duce la îmbolnăviri grave care constau în modificări la nivelul inimii şi la nivelul tegumentelor (îmbătrâniri rapide). Microorganismele intervin în ciclul seleniului realizând oxidarea seleniului la ioni seleniţi – SeO_3^{2-}. Microorganisme specializate sunt cele de tipul *Bacillus megaterium*.

3.5.2.7. Coroziunea microbială

Coroziunea este un proces care constă în alterarea distructivă a metalelor sub acţiunea directa a mediului înconjurător asupra lor. Factorul principal care acţionează este potenţialul redox al mediului.

Termodinamic, cea mai mare parte a metalelor comune sunt relativ instabile în mediul în care se găsesc. Metalele tind să se schimbe chimic în compuşi cu stabilitate ridicată faţă de forma iniţială trecând în ioni, săruri, oxizi şi hidroxizi.

De obicei, rata de corodare normală este scăzută şi din această cauză metalele rezistă destul de mult timp în contact cu aerul şi apa.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În mod general procesul de corodare decurge astfel:

$M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ în care M = metal

Bacteriile care acţionează în procesele de coroziune se comportă similar cu o celulă electrochimică. Sintetic fenomenele se desfăşoară în conformitate cu fig. 67.

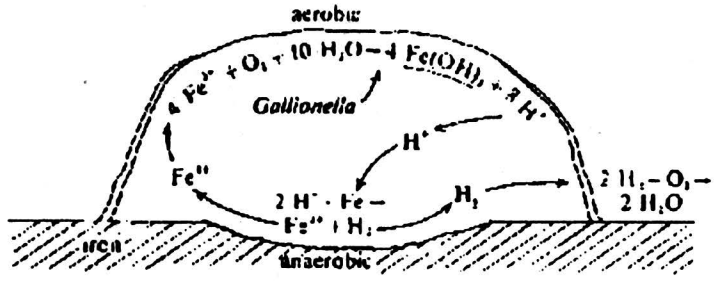


Fig.67. Coroziunea fierului mediată de Gallionella

Este de menţionat faptul că acţiunea de schimbare a chimismului apelor, prin activitatea microorganismelor, reprezintă un domeniu larg de studiu care face posibilă înţelegerea de fond a reacţiilor chimice, foarte complexe, ce intervin în tandemul microorganism-compus chimic organic sau anorganic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. ANDREWS, J.E., BRIMBLECOMBE, P., JICKELLS, T.D., LISS, P.S. (1996) – An introduction to Environmental Chemistry. Blackwell Science Ltd. – Oxford
2. ANTWEILER, R.C., DREVER, J.I. (1983) – The weathering of a late Tertiary volcanic ash; importance of organic solutes. Geochim. Cosmochim. Acta 47
3. AVRAM MARGARETA (1983) – Chimie organică, vol. I şi II. Ed. Academiei, Bucureşti
4. BARSAAD, I. (1966) – The effect of a varation in precipitation on the nature of clay mineral formation in sils from acid and basic igneous rocks, in Proceeding of the International Clay Conference, vol.I, Jerusalem, Israel
5. CAMP, TH.R. (1963) – Water and its impurities. New York
6. CRISTEA POPA ELENA, POPESCU AURORA, TRUŢIA, E, DINU VERONICA (1991) – Tratat de biochimie medicală, vol.I, Ed. Medicală, Bucureşti
7. DREVER, J.I. (1988) – The Geochemistry of Natural Waters – Prentice Hall – New Jersey
8. DREVER, J.I. (1988) – The geochemistry of Natural Waters, Sec. Ed. – Prentice Hall, Englewood Cliffs – New Jersey
9. FOGG, G.E. (1953) – The metabolism of algae – John Wiley and Sons, Inc. – New York
10. GARRELS, R.M., CHRIST, C.L. (1965) – Solutions, Minerals and Echilibria – Harper & Row – New York
11. GIBBS, R.J. (1972) – Water chemistry at the Amazon River. Geochim. Cosmochim. Acta 36
12. GINZBURG, I.I. (1960) – Principles of Geochemical Prospecting. Pergamon Press – New York
13. GOLDSCHMIDT, V.M. (1954) – Geochemistry. Clarendon Press – Oxford
14. GRANIER, C. (1973) – Introduction to Geochemical Prospecting for Mineral Deposits. Masson et Cie – Paris
15. HAWKES, H.H., WEBB, J.S., ROSE, A.W. (1979) – Geochemistry in Mineral Exploration. Academic Press – London – New York
16. HOLEMAN, J.N. (1968) The sediment field of major rivers of the world. Water Resour. Res.4
17. HOLLAND, D.H. (1983) – Chimia atmosferei şi oceanelor. Ed. Tehnică, Bucureşti
18. IANOVICI, V., STIOPOL VICTORIA, CONSTANTINESCU, E (1979) – Mineralogie. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti
19. KELMAN WIEDER, R., NOVAK, M., CERNY, J. (1998) – Biochemical Investigations at the Watersheed, Landscape and Regional Scales. Kluwer Academic Publishers – Boston – London
20. KRAUSKOPF, B.K., BIRD, K.D. (1995) – Introduction to Geochemistry. McGraw Hill Inc. – New York
21. LIVINGSTONE, D.A. (1963) – Chemical composition of rivers and lakes: data of geochemistry. U.S. Geological Survey
22. MANAHAN, E.S. (1994) – Environmental Chemistry. Lewis Publishers – London
23. MAIRS, D.F. (1967) – Surface chloride distribution in Maine lakes. Water Resour. Res.3
24. MATEI, L. (1983) – Argilele panoniene din Transilvania. Ed. Academiei, Bucureşti
25. NENIŢESCU, D.C. (1963) – Chimie generală. Ed. Tehnică, Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

26. NESBITT, H.W., YOUNG, G.M. (1984) – Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. Geochim. Cosmochim. Acta 48 – Pergamon Press – New York
27. PITTY, A.F. (1978) – Geography and Soil Properties. Methuen & Co. Ltd. – Cambridge
28. PYTKOWICZ, R.M., KESTER, D.R. (1971) – The physical chemistry of seawater. In Annual Review Oceanographic Marine Biology, vol.9. Ed. Harper & Row – New York
29. RANKAMA, K., SAHAMA, TH. (1970) – Geochimie. Ed. Tehnică, Bucureşti
30. RUSSELL, K.L. (1970) – Geochemistry and halmyrolysis of clay minerals Rio Ameca, Mexico. Geochim. Cosmochim. Acta 34
31. SCHAUG, et al (1987) – Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transport of Air Pollutans in Europe – Norwegian Institute for Air Research - Oslo
32. TRUFAŞ, V., TRUFAŞ CONSTANŢA (1975) – Hidrochimie. Tipografia Universităţii, Bucureşti
33. WEDEPOHL, K.H., CORRENS, C.W., SHAW, D.M., TUREKIAN, K.K., ZEMANN, J. (1972-1974) – Handbook of Geochemistry, vol. II1, II2, II3, II4, II5. Springer – Verlag – Berlin – New York

VERIFICAT 2007

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 665/1999,
la Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA RESTITUIRII		
21 APR. 2003	19 IUN. 2012	
26 MAI. 2003		
24 MAI. 2004		
30 MAI 2005		
31 IAN. 2019		
31 NOV 20..		
30 NOV. 20..		

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I"

DE SCIENTIA ET ANIMA

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

28500

ISBN 973-575-398-7

Lei 28500

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro